# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

09-022149

(43)Date of publication of application: 21.01.1997

(51)Int.CI.

G03G 9/087

G03G 9/097

(21)Application number : 08-123921

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing:

23.04.1996

(72)Inventor: TAKIGUCHI TAKESHI

TAYA MASAAKI FUJITA RYOICHI IDA TETSUYA

KANBAYASHI MAKOTO

IIDA HAGUMU OKADO KENJI KATO KAZUNORI INABA KOJI YANAI SHINYA

(30)Priority

Priority number: 07131189

Priority date: 02.05.1995

Priority country: JP

#### (54) ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a toner high in the charging rate of the toner under a low humidity, capable of keeping triboelectrostatic charge quantity even under a high humidity, suppressed in the generation of fogging and excellent in durability in many numbers. SOLUTION: The toner is composed at least of (a) a binder resin, (b) a coloring agent or a magnetic material (c) a metallic compound of an aromatic oxycarboxylic acid (A) and (d) the aromatic oxycarboxylic acid (A). The weight ratio of (c) the metallic compound of the aromatic oxycarboxylic acid (A) to (d) the aromatic oxycarboxylic acid (A) is 90:10 to 99:1.

#### **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

25.02.1999

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3154088

[Date of registration]

02.02.2001

[Number of appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3154088号 (P3154088)

(45)発行日 平成13年4月9日(2001.4.9)

(24)登録日 平成13年2月2日(2001.2.2)

| (51) Int.Cl.7 |               | 識別記号 | FI      |      |       |
|---------------|---------------|------|---------|------|-------|
| G03G          | 9/097         |      | G 0 3 G | 9/08 | 3 4 6 |
|               | 9/083<br>9/09 |      |         |      | 361   |
|               | 9/09          |      |         |      | 1 በ 1 |

請求項の数20(全 25 頁)

| (21)出願番号  | 特願平8-123921  | (73)特許権者   | 000001007  |
|---|--|--|--|
| (22)出顯日<br>(65)公開番号<br>(43)公開日<br>審查請求日<br>(31)優先権主張番号<br>(32)優先日<br>(33)優先権主張国 | 平成8年4月23日(1996.4.23)<br>特開平9-22149<br>平成9年1月21日(1997.1.21)<br>平成11年2月25日(1999.2.25)<br>特顯平7-131189<br>平成7年5月2日(1995.5.2)<br>日本(JP) | (72)発明者<br>(72)発明者<br>(72)発明者<br>(72)発明者<br>(74)代理人<br>審査官 | キヤノン株式会社<br>東京都大田区下丸子3丁目30番2号<br>▲瀧▼ロ 剛<br>東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内<br>田谷 真明<br>東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内<br>藤田 亮一<br>東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内<br>100059410<br>弁理士 豊田 善雄 (外1名) |
|   |  |  | 最終頁に続く   |

## (54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

- 1

#### (57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 結着樹脂、(b) 着色剤又は磁性体、(c) 芳香族オキシカルボン酸(A) の金属化合物及び(d) 芳香族オキシカルボン酸(A) を少なくとも含有しているトナー粒子を有する静電荷像現像用トナーであり、

- (c) 芳香族オキシカルボン酸 (A) の金属化合物と
- (d) 芳香族オキシカルボン酸 (A) の重量比が90: 10乃至99:1であることを特徴とする静電荷像現像 用トナー。

【請求項2】 芳香族オキシカルボン酸(A)の金属化

2

合物がジアルキルサリチル酸のアルミニウム化合物であり、芳香族オキシカルボン酸 (A) がジアルキルサリチル酸である請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項3】 芳香族オキシカルボン酸(A)の金属化合物がモノアルキルサリチル酸のアルミニウム化合物であり、芳香族オキシカルボン酸(A)がモノアルキルサリチル酸である請求項1に記載の静電荷像現像用トナー

【請求項4】 芳香族オキシカルボン酸(A)の金属化 10 合物がジアルキルサリチル酸の亜鉛化合物であり、芳香 族オキシカルボン酸(A)がジアルキルサリチル酸であ る請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項5】 芳香族オキシカルボン酸(A)の金属化合物がモノアルキルサリチル酸<u>の亜鉛</u>化合物であり、芳香族オキシカルボン酸(A)がモノアルキルサリチル酸

である請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項6】 芳香族オキシカルボン酸(A)の金属化合物がジアルキルサリチル酸のクロム化合物であり、芳香族オキシカルボン酸(A)がジアルキルサリチル酸である請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項7】 芳香族オキシカルボン酸(A)の金属化合物がモノアルキルサリチル酸のクロム化合物であり、芳香族オキシカルボン酸(A)がモノアルキルサリチル酸である請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項8】 結着樹脂がポリエステル樹脂である請求 10 項1乃至7のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項9】 ポリエステル樹脂が酸価1乃至35mg KOH/gを有する請求項8に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項10】 結着樹脂がスチレン共重合体とポリエステル樹脂との混合物である請求項1乃至7のいずれかに記載静電荷像現像用トナー。

【請求項11】 ポリエステル樹脂が酸価1乃至35mgKOH/gを有する請求項10に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項12】 芳香族オキシカルボン酸(A)の金属化合物が、芳香族オキシカルボン酸(A)の結合数の異なる金属化合物の混合物である請求項1乃至11のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項13】 芳香族オキシカルボン酸(A)の金属化合物が、ジアルキルサリチル酸の結合数の異なるアルミニウム化合物の混合物である請求項12に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項14】 芳香族オキシカルボン酸 (A) の金属 化合物が、ジアルキルサリチル酸の結合数が2個のアル 30 ミニウム化合物と、ジアルキルサリチル酸の結合数が3 個のアルミニウム化合物との混合物である請求項13に 記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項15】 トナー粒子が、重合性単量体, 着色剤 又は磁性体, 芳香族オキシカルボン酸 (A) の金属化合 物, 芳香族オキシカルボン酸 (A) 及び重合開始剤を少 なくとも含有している単量体組成物を水系媒体中に分散 し、単量体組成物の粒子を造粒し、水系媒体中で単量体 組成物の粒子中の重合性単量体を重合することによって 調製されたトナー粒子であり、

芳香族オキシカルボン酸 (A) の金属化合物と芳香族オキシカルボン酸 (A) との重量比が90:10万至99:1である請求項1万至14のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項16】 トナー粒子が、結着樹脂,着色剤又は 磁性体,芳香族オキシカルボン酸 (A) の金属化合物及 び芳香族オキシカルボン酸 (A) を少なくとも含有する 混合物を溶融混練し、混練物を冷却し、冷却された混練 物を粉砕し、粉砕物を分級することによって調製されたトナー粒子であり、

4

芳香族オキシカルボン酸(A)の金属化合物と芳香族オキシカルボン酸(A)との重量比が90:10乃至99:1である請求項1乃至14のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項17】 トナー粒子<u>が</u>、結着樹脂100重量部当り0.1乃至20重量部の非磁性着色<u>剤を</u>含有している請求項1乃至16のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項18】 トナー粒子<u>が</u>、結着樹脂100重量部当り20乃至200重量部の磁性<u>体を</u>含有している請求項1乃至16のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー

【請求項19】 芳香族オキシカルボン酸 (A) が、ジーターシャリーブチルサリチル酸、3-ヒドロキシナフタレン-2-カルボン酸及び5-ターシャリーオクチルサリチル酸からなるグループより選ばれる化合物である請求項1乃至18のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項20】 トナー粒子が、負摩擦帯電性トナー粒20 子である請求項1乃至19のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真, 静電記録のような画像形成方法における静電荷像を現像するためのトナーに関する。

[0002]

【従来の技術】従来、電子写真法としては米国特許第 2,297,691号、特公昭42-23910号公報 及び特公昭43-24748号公報などに種々の方法が 提案されている。

【0003】静電荷像を現像する方法としては、乾式現像法と湿式現像法とがある。乾式現像法は、二成分系現像剤を用いる方法と一成分系現像剤を用いる方法に分けられる。

【0004】乾式現像法に適用するトナーとしては、樹脂中に染料、顔料を分散させた微粒子が使用されている。例えば、スチレン共重合体の如き結着樹脂中に着色剤又は磁性体を分散している1~30μm程度の微粒子がトナー粒子として使用される。トナー粒子の製法としては、結着樹脂及び着色剤又は磁性体等を溶融混練もし、混練物を冷却し、冷却された混練物を粉砕し、粉砕物を分級してトナー粒子を生成する方法があり、さらに、第一個大力を生成する方法があり、な系媒体中で造粒し、重合性単量体を重合してトナー粒子を生成する方法がある。また、トナーには、非磁性トナーと磁性トナーとがあり、いずれも一成分系現像剤として使用される場合もあるし、二成分系現像剤として使用される場合もある。

【0005】トナーは、現像される静電荷像の極性に応 じて、正または負の電荷を有する必要がある。

【0006】トナーに電荷を保有せしめるためには、ト ナーの成分である樹脂の摩擦帯電性を利用することも出 来るが、その場合は一般にトナーの帯電性が低い。所望 の摩擦帯電性をトナーに付与するために、帯電性を付与 するための染料及び/又は顔料、更には電荷制御剤をト ナーに添加することが行われている。

【0007】電荷制御剤としては、正摩擦帯電性とし て、ニグロシン染料、アジン系染料、銅フタロシアニン 10 顔料, 4級アンモニウム塩あるいは、4級アンモニウム 塩を側鎖に有するポリマー等が知られており、負摩擦帯 電性としては、モノアゾ染料の金属錯塩;サリチル酸, ナフトエ酸,ダイカルボン酸又はそれらの誘導体の金属 錯体;又は金属塩;酸基を有する樹脂等が知られてい る。

【0008】これらの中で無色、白色又は淡色のものは カラートナー用の電荷制御剤として有用である。

【0009】これまでに、芳香族カルボン酸誘導体ある いは芳香族カルボン酸誘導体の金属化合物を含有するト 20 ナーに関する提案がある。例えば、特公昭55-427 52号公報 (米国特許No. 4, 206, 064) にお いてサリチル酸金属化合物及びアルキルサリチル酸金属 化合物が提案され、特開昭63-2074号公報、特開 昭63-33755号公報及び特開平4-83262号 公報においてはサリチル酸系亜鉛化合物が、特開昭63 -208865号公報,特開昭63-237065号公 報及び特開昭64-10261号公報にはサリチル酸系 アルミニウム化合物が提案されている。しかしながら、 サリチル酸系化合物そのものの含有量に関する具体的記 30 香族オキシカルボン酸 (A) が O. O 5 乃至 1. 5 重量 載はなく、通常、サリチル酸系化合物の含有量は検出限 界以下と解されている。

【0010】特開平4-347863号公報には、多環 式芳香族オキシカルボン酸と芳香族オキシカルボン酸金 属化合物との混合物を含有せしめたトナーが提案されて いる。本発明者らの検討によれば、芳香族オキシカルボ ン酸金属化合物を構成する芳香族オキシカルボン酸と多 環式芳香族オキシカルボン酸とが異なる場合、低湿環境 下でのトナーの帯電速度の向上の改善効果が少なく、ま た、高湿環境下におけるトナーの摩擦帯電量の向上の改 40 善効果が少なかった。

【0011】また、米国特許第5,346,795号に おいては、サリチル酸系化合物とサリチル酸系アルミニ ウム化合物とを重量比換算で $1/4\sim4/1$ (すなわ ち、20:80乃至80:20)の割合で含有する混合 物を含有するトナーが提案されている。しかしながら、 本発明者らの検討によれば、サリチル酸系化合物の含有 比率が大きいために、定着ローラ表面の弾性層を劣化さ せたり、溶融混練時に結着樹脂を変性させる場合があっ た。

#### [0012]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、前述 の如き問題点を解決した静電荷像現像用トナーを提供す ることにある。

6

【0013】本発明の目的は、低湿下におけるトナーの 帯電速度が速く、さらに高湿下においても高い摩擦帯電 量を維持できる静電荷像現像用トナーを提供することに

【0014】本発明の目的は、カブリの発生が抑制さ れ、多数枚耐久性に優れている静電荷像現像用トナーを 提供することにある。

【0015】本発明の目的は、流動性が高く、高画質画 像が得られる静電荷像現像用トナーを提供することにあ る。

【0016】本発明の目的は、高い摩擦帯電量を維持し つつキャリア粒子表面あるいは静電荷像担持体表面から のトナーの脱離を容易にし、高画像濃度及び高転写性を 達成し得る静電荷像現像用トナーを提供することにあ る。

【0017】本発明の目的は、負摩擦帯電性に優れてい る静電荷像現像用トナーを提供することである。

#### [0018]

【課題を解決するための手段】本発明は、(a)結着樹 脂、(b)着色剤又は磁性体、(c)芳香族オキシカル ボン酸(A)の金属化合物及び(d)芳香族オキシカル ボン酸(A)を少なくとも含有しているトナー粒子を有 する静電荷像現像用トナーであり、結着樹脂100重量 部当り、(c)芳香族オキシカルボン酸(A)の金属化 合物が0.45乃至13.5重量部含有され、(d) 芳 部含有されており、

- (c) 芳香族オキシカルボン酸 (A) の金属化合物と
- (d) 芳香族オキシカルボン酸(A) の重量比が90: 10乃至99:1であることを特徴とする静電荷像現像 用トナーに関する。

#### [0019]

【発明の実施の形態】電荷制御剤は、低湿環境下におけ るトナーの帯電速度、高湿環境下でのトナーの摩擦帯電 量、トナーの流動性などに影響を与える。

【0020】非磁性カラートナーは、磁性キャリアと混 合され二成分系現像剤として使用される場合が多い。二 成分系現像剤は現像剤担持体表面に供給され、現像剤担 持体内部に内蔵した磁石の磁力によって現像剤担持体表 面に担持され、現像域に搬送され、静電荷像保持体に形 成された静電荷像を現像剤中のトナーにより現像する方 法が一般的である。

【0021】トナー像は記録用転写材料(一般には紙) 上に転写され、最後に熱あるいは圧力又はそれらの両者 により転写材料上に固定化される。この現像及び転写の 50 両過程においては、トナーは静電的に担持されているキ ャリア粒子表面から静電荷像保持体上へ移行し、静電的 に担持されている静電荷像保持体上のトナー像は中間転 写体を介して、または介さずに転写材料上へ静電的力に よって転写させられる。

【0022】このように、現像時及び転写時におけるトナーの移動は、キャリアあるいは静電荷像保持体とのクーロン引力による束縛に打ち勝ち、トナーが脱離することにより開始される。トナー粒子表面の電荷と、キャリア粒子表面上あるいは静電荷像保持体表面上のトナー粒子の電荷とは反対極性の電荷が、接触時にある程度消滅 10 することによってクーロン引力が減少することが、トナー粒子の脱離時に好ましい。

【0023】反対極性電荷をある程度消滅させることによってトナーの現像性及び転写性は向上し、結果として高画像濃度及びハイライト部の高画質化が達成される。

【0024】しかしながら、過度の電荷の消滅はトナー及びキャリアの混合時における摩擦帯電量を低下させることとなり、カブリの発生や耐久時のトナー飛散の原因となりやすい。

【0025】本発明においては、トナー粒子中に芳香族 20 オキシカルボン酸 (A) の金属化合物と芳香族オキシカルボン酸 (A) とを90:10乃至99:1の重量比で存在させることにより、上記問題点を解決し得たものである。

【0026】本発明における芳香族オキシカルボン酸

(A) の金属化合物とは、芳香族オキシカルボン酸

(A) のカルボキシル基上の酸素原子と金属との間に結合を有している化合物である。この結合は、イオン結合, 共有結合又は配位結合の如き化学結合である。該芳香族オキシカルボン酸(A) のカルボキシル基以外の部 30位において該金属とさらなる結合を有していても良い。

【0027】一般に、電荷制御剤として有機酸の金属化合物を用いたトナーは比較的高い摩擦帯電量を示す場合があるものの、高湿下においては摩擦帯電量の低下が見られる。一方、低湿下においてはトナーの帯電速度の低下が見られる。

【0028】この原因としては金属原子付近での水分の 吸脱着が考えられ、高湿下では金属化合物への吸着水量 が増大するため摩擦帯電量が低下し、低湿下では金属化 合物中の吸着水が減少するため抵抗が高くなり帯電速度 40 が低下するものと思われる。

【0029】本発明者等の検討において、トナー中に該 金属化合物に加え芳香族オキシカルボン酸(A)を特定 量含有させることにより、高湿下での摩擦帯電量の低下 及び低湿下での帯電速度の低下を抑え得ることが判明し た。

【0030】その理由としては明らかではないが、共存する所定量の芳香族オキシカルボン酸(A)が金属化合物への水分の吸着をコントロールしているためと考えられる。

8

【0031】但し、共存させる芳香族オキシカルボン酸は、金属化合物を構成する芳香族オキシカルボン酸と同じものでなければその効果は少ない。これは、芳香族オキシカルボン酸の酸強度あるいは対称性などに基づく金属化合物の安定性と関連しているものと考えられる。

【0032】モノアルキル又はジアルキル芳香族オキシカルボン酸の場合、高湿下においても高い帯電量が得られることが判明した。これに関しては、モノアルキル又はジアルキル芳香族オキシカルボン酸の場合、共鳴構造によりカルボキシル基の酸素の負電荷密度が小さいため、金属と結合しても金属原子上の電子密度があまり上昇せず、金属化合物の負帯電能力が高いこと、及び共存するモノアルキル又はジアルキル置換芳香族オキシカルボン酸が立体的に大きい構造を持つために水分子をプロックしやすいことが考えられる。

【0033】金属化合物における金属の価数及びイオン 半径は芳香族オキシカルボン酸との結合の強さと相関しており、金属の価数が高いほどまたイオン半径が小さい ほど芳香族オキシカルボン酸との結合が強固となるため、トナー製造時やトナーの長期使用時などにも金属化 合物内の結合の切断が起こりにくく安定であり、トナー 粒子中に安定に固定化される。

【0034】本発明者等の検討によれば、金属化合物を構成する金属の価数としては2以上が好ましく、また、イオン半径としては「化学便覧基礎編II」(改定3版、日本化学会編)718頁の表15・23中の数値を参考として、0.8Å以下の金属が好ましい。

【0035】好ましい金属としては、A1, Cr, Znが挙げられ、特にA1 (III) が好ましい。

【0036】芳香族オキシカルボン酸(A)としては、好ましくは、サリチル酸,アルキルサリチル酸,ジアルキルサリチル酸,ヒドロキシナフトエ酸が挙げられる。より好ましくは、アルキルサリチル酸及びジアルキルサリチル酸が挙げられる。アルキルサリチル酸としては tーブチルサリチル酸が 5-tertーオクチルサリチル酸が挙げられ、ジアルキルサリチル酸としてはジー tーブチルサリチル酸が挙げられる。特に、芳香族オキシカルボン酸(A)としては、ジーtーブチルサリチル酸が最も好ましい。

40 【0037】芳香族オキシカルボン酸(A)の金属化合物と芳香族オキシカルボン酸との混合割合は、90:10万至99:1(より好ましくは、91:9乃至98:2)であり、この範囲で共存すると、金属化合物への水分の吸着を抑制でき、高湿下でのトナーの摩擦帯電量の低下を抑制でき、機内でのトナー飛散を防止し得る。一方、低湿下でのトナーの摩擦帯電速度を高めることができ、画出し初期から良好なトナー画像を得ることができ、画出し初期から良好なトナー画像を得ることができる。さらに、上記混合割合で使用するとトナーの摩擦帯電量の分布幅がシャープになり、トナーの流動性も向上する。また、水系媒体中で造粒された重合性単量体組成

物の粒子中の重合性単量体を重合して直接的にトナー粒子を生成する場合においては、所定量の芳香族オキシカルボン酸(A)が界面活性剤的働きをし、重合性単量体組成物の水系媒体中での造粒性が向上し、粒度分布のシャープなトナー粒子が得られる。

【0038】芳香族オキシカルボン酸(A)の配合重量 比が1/99より少ない場合は、添加効果が少ない。芳 香族オキシカルボン酸(A)の配合重量比が10/90 より多い場合は、低湿下でのトナーの帯電速度が遅く、 また、加熱加圧ローラ定着時において、加熱ローラ表面 のシリコーンゴム層の如き弾性層を芳香族オキシカルボン酸が汚染しやすく、汚染された弾性層は劣化しやすく、損傷を受けやすくなる。さらに、芳香族オキシカルボン酸(A)の配合重量比が10/90より多いと、ポリエステル樹脂との溶融混練時に、ポリエステル樹脂と 芳香族オキシカルボン酸(A)との間にエステル交換反応が起こり、ポリエステル樹脂が低分子量化して耐オフセット性及び耐湿性が低下する場合がある。

【0039】トナーの低温低湿,常温常湿及び高温高湿 時の摩擦帯電特性をより安定化させるためには、芳香族 20 10

オキシカルボン酸 (A) の金属化合物は、芳香族オキシカルボン酸の結合数の異なる金属化合物の混合物であることが好ましい。芳香族オキシカルボン酸 (A) の結合数が少ない方の金属化合物 (I) と、芳香族オキシカルボン酸 (A) の結合数が多い方の金属化合物 (II) と、芳香族オキシカルボン酸 (A) との相対的な混合重量比は、20~80:80~20:1~10 (好ましくは、30~70:70~30:2~9) であることが良い。

【0040】具体的な金属化合物としては、ジーtertープチルサリチル酸の亜鉛化合物,ジーtertープチルサリチル酸のクロム化合物,ジーtertープチルサリチル酸のアルミニウム化合物,5ーtertーオクチルサリチル酸の血鉛化合物及び5ーtertーオクチルサリチル酸のアルミニウム化合物が挙げられる。

【0041】具体的な金属化合物としては、以下の化合物が例示される。

【0042】 【化1】

[0045]

【化4】

$$\left(\begin{array}{c|c} & C_{\mathbf{d}}\mathbf{H}_{\mathbf{i}} & C_{\mathbf{d}}\mathbf$$

〔式中、Aは水素、アルカリ金属又はアルカリ土類金属を示す。〕

[0043]

【化2】

 $\begin{array}{c|c} C & & & & & & & & & \\ \hline C & & & & & & & & \\ \hline C & & & & & & & \\ \hline C & & & & & & \\ \hline C & & & & & & \\ \hline C & & \\ C & & \\ \hline C & & \\ C & & \\ \hline C & & \\ C & & \\ \hline C & & \\ C & & \\ \hline C & & \\ C & & \\ \hline C & & \\ C & & \\ \hline C & & \\ C &$ 

30

【0046】 【化5】

【0044】 【化3】

$$\left(\begin{array}{c|c} C_{c}H_{0} & C_{c}H_$$

る。

50

11

【0048】 【化7】

$$\begin{array}{c|c} t-C_{\bullet}H_{\bullet} & O & O \\ \hline C & O & Zn & O \\ \hline \end{array}$$

【0049】 【化8】

$$\left(\begin{array}{c|c}
t-C_{1}H_{s} & O \\
C & O H
\end{array}\right)_{z} (Zn)$$

【0050】アルミニウム化合物の場合には、2分子の 芳香族オキシカルボン酸が1個のアルミニウム原子に結 合している場合と、3分子の芳香族オキシカルボン酸が 2個のアルミニウム原子に結合している場合があり、そ れらを混合して使用するのがトナーの環境安定性の点で 20 最も好ましい。

【0051】上記効果を良好に達成するために、芳香族オキシカルボン酸(A)の金属化合物は結着樹脂100重量部当り0.45乃至13.5重量部トナー粒子に含有されている必要があり、また芳香族オキシカルボン酸(A)そのものは結着樹脂100重量部当り0.05乃至1.5重量部トナー粒子に含有されている必要がある。

【0052】トナーの結着樹脂としては、ポリスチレ ン;ポリーpークロルスチレン、ポリビニルトルエンの 30 如きスチレン置換体の単重合体; スチレン-p-クロル スチレン共重合体、スチレンービニルトルエン共重合 体、スチレンービニルナフタリン共重合体、スチレンー アクリル酸エステル共重合体、スチレンーメタクリル酸 エステル共重合体、スチレンーαークロルメタクリル酸 メチル共重合体、スチレンーアクリロニトリル共重合 体、スチレンービニルメチルエーテル共重合体、スチレ ンービニルエチルエーテル共重合体、スチレンービニル メチルケトン共重合体、スチレンーブタジエン共重合 体、スチレンーイソプレン共重合体、スチレンーアクリ 40 ロニトリルーインデン共重合体の如きスチレン系共重合 体;ポリ塩化ビニル、フェノール樹脂、天然変性フェノ ール樹脂、天然変性マレイン酸樹脂、アクリル樹脂、メ タクリル樹脂、ポリ酢酸ビニール、シリコーン樹脂、ポ リエステル樹脂、ポリウレタン、ポリアミド樹脂、フラ ン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、ポリビニルブチ ラール、テルペン樹脂、クマロンインデン樹脂、石油系 樹脂等が挙げられる。

【0053】架橋されたスチレン系共重合体及び架橋されたポリエステル樹脂も好ましい結着樹脂である。

12

【0054】スチレン系共重合体のスチレンモノマーに 対するコモノマーとしては、アクリル酸、アクリル酸メ チル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル 酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ー2-エ チルヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸、メ タクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 ブチル、メタクリル酸オクチル、アクリロニトリル、メ タクリロニトリル、アクリルアミドのような二重結合を 有するモノカルボン酸もしくはその置換体;マレイン 10 酸、マレイン酸プチル、マレイン酸メチル、マレイン酸 ジメチルのような二重結合を有するジカルボン酸及びそ の置換体;塩化ビニル、酢酸ビニル、安息香酸ビニルの ようなビニルエステル;エチレン、プロピレン、ブチレ ンのようなエチレン系オレフィン;ビニルメチルケト ン、ビニルヘキシルケトンのようなビニルケトン;ビニ ルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソ

れる。
【0055】架橋剤としては、2個以上の重合可能な二重結合を有する化合物が用いられる。例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンのような芳香族ジビニル化合物;エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート。1,3一ブタンジオールジメタクリレートのような二重結合を2個有するカルボン酸エステル;ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホンの如きジビニル化合物;及び3個以上のビニル基を有する化合物が挙げられる。これらは、単独もしくは混合物として用いられ

ブチルエーテルのようなビニルエーテル等が挙げられる。これらビニル単量体が単独もしくは2つ以上用いら

【0056】結着樹脂がスチレンーアクリル共重合体の場合、THF可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)による分子量分布で、分子量3千~5万の領域に少なくとも1つピークが存在し、分子量10万以上の領域に少なくとも1つピークが存在し、分子量分布10万以下の成分が50~90%となるような結着樹脂が好ましい。さらに、スチレンーアクリル共重合体は酸価1~35mg KOH/gを有することが好ましい。

【0057】結着樹脂がポリエステル樹脂の場合は、分子量3千~5万の領域に少なくとも1つピークが存在し、分子量10万以下の成分が60~100%となるような結着樹脂が好ましい。さらに好ましくは、分子量5千~2万の領域に少なくとも1つピークが存在するのが良い。

【0058】トナーがフルカラー画像形成用の非磁性カラートナーの場合、結着樹脂はポリエステル樹脂が好ましい。ポリエステル系樹脂は安定性及び透明性に優れ、良好な混色性を必要とするカラートナーに適している。 【0059】特に、次式

[0060] 【化9】

$$H \rightarrow OR \rightarrow_{s} O \rightarrow CH_{s}$$

$$CH_{s} \rightarrow CH_{s}$$

【0061】(式中、Rはエチレン又はプロピレン基を 示し、x及びyはそれぞれ1以上の整数を示し、かつx +yの平均値は2~10である。)で示されるビスフェ ノール誘導体もしくはその置換体をジオール成分とし、 2 価以上のカルボン酸またはその酸無水物またはその低 級アルキルエステルとからなるカルボン酸成分(例えば フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フタル酸、テ レフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸など)と を共縮重合したポリエステル樹脂がシャープな溶融特性 を有するので、より好ましい。

【0062】特に、90℃における見掛粘度が5×10 4~5×10<sup>6</sup>ポイズ、好ましくは7.5×10<sup>4</sup>~2× 106ポイズ、より好ましくは105~106ポイズであ り、100℃における見掛粘度は10⁴~5×10⁵ポイ ズ、好ましくは $10^4 \sim 3 \times 10^5$ ポイズ、より好ましく は104~2×105ポイズであることにより、フルカラ ートナーとしても定着性、混色性及び耐高温オフセット 性に良好な結果が得られる。90℃における見掛粘度P 」と100℃における見掛粘度 P2との差の絶対値が2× 10<sup>5</sup>< | P<sub>1</sub>-P<sub>2</sub> | < 4×10<sup>6</sup>の範囲にあるのが特に

【0063】さらに、ポリエステル樹脂は、酸価1~3 5 mgKOH/g (より好ましくは1~20mgKOH /g、さらに好ましくは3~15mgKOH/g)を有 30 しているものがトナーの帯電特性の環境安定性の点で好 ましい。

【0064】着色剤としては、従来公知の有彩色及び黒 色~白色の顔料が挙げられる。中でも親油性の高い有機 顔料が好ましい。

【0065】たとえば、ナフトールイエローS. ハンザ イエローG, パーマネントイエローNCG, パーマネン トオレンジGTR, ピラゾロンオレンジ, ベンジジンオ レンジG, パーマネントレッド4R, ウオッチングレッ ドカルシウム塩, ブリリアントカーミン38, ファスト バイオレットB, メチルバイオレットレーキ, フタロシ アニンブルー,ファーストスカイブルー,インダンスレ ンブルーBC等がある。

14

【0066】好ましくはポリ縮合アソ系,不溶性アゾ 系, キナクリドン系, イソインドリノン系, ペリレン 系,アントラキノン系,銅フタロシアニン系の髙耐光性 の顔料が良い。

【0067】マゼンタ用着色顔料としては、C. I. ピ グメントレッド1、2、3、4、5、6、7、8、9、 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 1 8, 19, 21, 22, 23, 30, 31, 32, 3 7、38、39、40、41、48、49、50、5 1,52,53,54,55,57,58,60,6 20 3,64,68,81,83,87,88,89,9 0, 112, 114, 122, 123, 146, 15 0, 163, 184, 202, 206, 207, 20 9、238; C. I. ピグメントバイオレット19; C. I. バットレット1、2、10、13、15、2 3、29、35等が挙げられる。

【0068】シアン用着色顔料としては、C. I. ピグ メントブルー2、3、15、16、17;C. I. バッ トブルー6; C. I. アシッドブルー45又は式(1) で示される構造を有するフタロシアニン骨格にフタルイ ミドメチル基を1~5個置換した銅フタロシアニン顔料 等が挙げられる。

[0069]

【化10】

$$\begin{array}{c|c}
N = C \\
N =$$

〔式中、nは1~5の整数を示す。〕

【0070】イエロー用着色顔料としてはC. 1. ピグ メントイエロー1、2、3、4、5、6、7、10、1 1, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 23, 6 5, 73, 74, 81, 83, 93, 94, 95, 9 7、98、109、120、128、138、147、 50 【0072】上記非磁性の着色剤は、結着樹脂100重

151, 154, 166, 167, 173, 180, 1 81; C. I. バットイエロー1、3、20等が挙げら

【0071】黒色顔料としては、カーボンプラック、ア ニリンプラック、アセチレンブラック等が挙げられる。

量部当り0.1乃至20重量部含有されるのが良い。 【0073】トナーが磁性トナーの場合、磁性トナー粒 子は、磁性体を含有している。

【0074】この場合、磁性体は着色剤の役割を兼ね る。磁性体としては、マグネタイト、ヘマタイト、フェ ライトの如き酸化鉄;鉄、コバルト、ニッケルのような 金属或いはこれらの金属としてアルミニウム、コバル ト、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、 ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マン ガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウムのよ 10 に記載のディスク又は多流体ノズルを用い、溶融混合物 うな金属の合金及びその混合物等が挙げられる。

【0075】磁性体は平均粒径が2μm以下、好ましく は0. 1~0. 5 µ mのものが良い。結着樹脂 1 0 0 重 量部に対し20~200重量部、より好ましくは40~ 150重量部が良い。

【0076】磁性体は、10キロエルステッド印加での 磁気特性が保磁力(Hc)20~300エルステッド、 飽和磁化(σs)50~200emu/g、残留磁化 (σr) 2~20emu/gのものが好ましい。

【0077】本発明のトナーは、定着性及び耐オフセッ ト性を高めるためにワックスを含有しても良い。

【0078】本発明に用いられるワックスとして炭化水 秦系ワックスが挙げられる。例えば、アルキレンを高圧 下でラジカル重合した低分子量アルキレンポリマー、低 圧下でチーグラー触媒で重合した低分子量アルキレンポ リマー、高分子量のアルキレンポリマーを熱分解して得 られる低分子量アルキレンポリマー;一酸化炭素及び水 素を含有する合成ガスからアーゲ法により得られる炭化 水素の蒸留残分を水素添加して得られる低分子量ポリメ チレンが挙げられる。これらの炭化水素ワックスのう ち、特定の成分を抽出分別した炭化水素ワックスが特に 適している。プレス発汗法、溶剤法、真空蒸留、分別結 晶方式などの方法によって、ワックスから低分子量成分 を除去したもの、ワックスから低分子量成分を抽出した ものが好ましい。

【0079】さらに、他のワックスとして、マイクロク リスタリンワックス、カルナバワックス、サゾールワッ クス、パラフィンワックス、エステルワックス等が挙げ られる。

【0080】ワックスはポリエチレン換算の数平均分子 40 量(Mn)が500~1200であり、重量平均分子量 (Mw) が800~3600のものが好ましい。分子量 が上記範囲より小さくなると耐ブロッキング性、現像性 に劣るようになり、上記範囲より分子量が大きくなる と、良好な定着性、耐オフセット性が得にくくなる。 【0081】ワックスのMw/Mnは5.0以下が良

く、より好ましくは3.0以下が良い。

【0082】ワックスは、溶融混練粉砕法により生成さ れるトナーの場合は、結着樹脂100重量部に対し0. 5~10重量部用いるのが効果的である。

16

【0083】トナー粒子を作製するには、結着樹脂、着 色剤又は磁性体、芳香族オキシカルボン酸(A)の金属 化合物、芳香族オキシカルボン酸(A)、その他の添加 剤を混合機により充分混合してから加熱ロール、ニーダ 一、エクストルーダーの如き熱混練機を用いて溶融、捏 和及び練肉して樹脂類を互いに相溶せしめた中に顔料又 は染料を分散又は溶解せしめ、冷却固化後、粉砕及び厳 密な分級を行なってトナー粒子を得ることができる。

【0084】さらに、特公昭56-13945号公報等 を空気中に霧化し球状トナー粒子を得る方法や、特公昭 36-10231号公報、特開昭59-53856号公 報、特開昭59-61842号公報に述べられている懸 濁重合方法を用いて直接トナー粒子を生成する方法や、 単量体には可溶で得られる重合体が不溶な水系有機溶剤 を用い直接トナー粒子を生成する分散重合方法、又は水 溶性極性重合開始剤存在下で直接重合しトナー粒子を生 成するソープフリー重合方法に代表される乳化重合方法 等を用い、トナー粒子を製造することが可能である。

【0085】例えば、重合性単量体、着色剤又は磁性 体, 芳香族オキシカルボン酸 (A) の金属化合物, 芳香 族オキシカルボン酸(A)及び重合開始剤を少なくとも 含有している単量体組成物を水系媒体中に分散し、単量 体組成物の粒子を造粒し、水系媒体中で単量体組成物の 粒子中の重合性単量体を重合することによって調製でき る。具体的には、比較的トナー粒子の形状を均一にコン トロールでき、シャープな粒度分布が得られやすく、且 つ小粒径のトナー粒子が得られる懸濁重合方法が特に好 ましい。さらに一旦得られた重合粒子に更に単量体を吸 着せしめた後、重合開始剤を用い重合せしめるシード重 合方法も本発明に好適に利用することができる。このと き、吸着せしめる重合性単量体中に、極性を有する化合 物を分散あるいは溶解させて使用することも可能であ

【0086】トナー粒子製造方法として懸濁重合を利用 する場合には、以下の如き製造方法によって直接的にト ナー粒子を製造することが可能である。

【0087】重合性単量体中に、着色剤又は磁性体、芳 香族オキシカルボン酸(A)の金属化合物,芳香族オキ シカルボン酸(A), 重合開始剤その他の添加剤を加 え、ホモジナイザー,超音波分散機等によって均一に溶 解又は分散せしめた単量体組成物を、分散安定剤を含有 する水系媒体中に通常の撹拌機またはホモミキサー,ホ モジナイザー等により分散せしめる。好ましくは単量体 組成物の液滴が所望のトナー粒子のサイズを有するよう に撹拌速度、撹拌時間を調整し、造粒する。その後は分 散安定剤の作用により、粒子状態が維持され、且つ粒子 の沈降が防止される程度の撹拌を行えば良い。重合温度 は40℃以上、一般的には50~90℃の温度に設定し 50 て重合を行う。重合反応後半に昇温しても良く、更に、

トナー定着時の臭いの原因となる未反応の重合性単量 体、副生成物等を除去するために反応後半、又は、反応 終了後に一部水系媒体を留去しても良い。反応終了後、 生成したトナー粒子を洗浄・ろ過により収集し、乾燥す る。

【0088】 懸濁重合方法においては、通常単量体組成物100重量部に対して水300~3000重量部を分散媒体として使用するのが好ましい。用いる分散剤として無機系酸化物としては、リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、アルミナ等が挙げられる。有機系化合物としては、例えばポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、デンプン等が使用される。これら分散剤は、重合性単量体100重量部に対して0.2~2.0重量部を使用することが好ましい。

【0089】これら分散剤は、市販のものをそのまま用いても良いが、細かい均一な粒度を有する分散粒子を得るために、分散媒体中、高速撹拌下にて該無機化合物を生成させることも出来る。例えばリン酸三カルシウムの場合、高速撹拌下において、リン酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液を混合することで懸濁重合方法に好ましい分散剤を得ることが出来る。これら分散剤の微細化のため0.001~0.1重量%の界面活性剤を併用しても良い。具体的には市販のノニオン、アニオン、カチオン型の界面活性剤が利用できる。例えばドデシルの酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウム等が好ましく用いられる。

【0090】本発明に使用される重合性単量体としては、スチレン; oーメチルスチレン、mーメチルスチレン、pーメチルスチレン、pーメトキシスチレン、pーエチルスチレン、pーメトキシスチレン、pーエチルスチレンの如きスチレン誘導体; アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸 nーガクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2ーエチルへキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸2ーカロルエチル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸2ークロルエチル、アクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸1・プロピル、メタクリル酸 nープロピル、メタクリル酸 nーオクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2ーエチルへキシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2エチル、メタクリル酸ジェチル。

18

アミノエチルの如きメタクリル酸エステル類;アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドの如き 単量体が挙げられる。これらの単量体は単独、又は混合 して使用し得る。特に、スチレンモノマーとアクリルモ ノマーを組み合わせて使用するのが好ましい。

【0091】単量体組成物には、極性基を有する重合体、極性基を有する共重合体を添加して重合しても良い。

【0092】極性重合体及び極性共重合体を以下に例示する。

【0093】メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルの如き含窒素単量体の重合体:該含窒素単量体とスチレンー不飽和カルボン酸エステルとの共重合体;アクリロニトリルの如きニトリル系単量体;塩化ビニルの如き含ハロゲン系単量体;アクリル酸、メタクリル酸の如き不飽和カルボン酸;不飽和二塩基酸、不飽和二塩基酸無水物、ニトロ系単量体の重合体もしくはスチレンとの共重合体;ポリエステル、エボキシ樹脂等が挙げられる。

0 【0094】特に、酸価1~35mgKOH/gを有するポリエステル樹脂又はスチレン-アクリル共重合体が極性樹脂として好ましい。

【0095】重合開始剤としては、2,2'-アゾビス (2, 4ージメチルバレロニトリル)、2, 2'ーア ゾビスイソブチロニトリル、1,1'-アゾビス(シク ロヘキサン-1-カルボニトリル)、2,2'-アゾビ スー4ーメトキシー2,4ージメチルバレロニトリル、 アゾビスイソブチロニトリルの如きアゾ系又はジアゾ系 重合開始剤;ベンゾイルペルオキシド、メチルエチルケ トンペルオキシド、ジイソプロピルペルオキシカーボネ ート、クメンヒドロペルオキシド、 t ープチルヒドロペ ルオキシド、ジー t ーブチルペルオキシド、ジクシルペ ルオキシド、2, 4 - ジクロロベンゾイルペルオキシ ド、ラウロイルペルオキシド、2, 2-ビス(4, 4t -ブチルペルオキシシクロヘキシル) プロパン、トリ スー(t-ブチルペルオキシ)トリアジンの如き過酸化 物系開始剤や過酸化物を側鎖に有する高分子開始剤;過 硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムの如き過硫酸塩;過 酸化水素などが挙げられる。

40 【0096】重合開始剤は、重合性単量体100重量部 に対し0.5~20重量部の添加量が好ましく、単独で 又は、併用しても良い。

【0097】重合性単量体の重合物の分子量をコントロールするために、架橋剤、連鎖移動剤を添加しても良い。好ましい添加量としては重合性単量体100重量部に対して0.001~15重量部である。

クリル酸イソプチル、メタクリル酸 n - オクチル、メタ クリル酸ドデシル、メタクリル酸 2 - エチルヘキシル、 メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸フェニル、メタ クリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチル 50 重合性単量体100重量部に対して、ワックスを1乃至

40重量部(より好ましくは5~35重量部、さらに好 ましくは10~30重量部) 混合するのが良い。その結 果、トナー粒子に結着樹脂100重量部当り5乃至30 重量部を内包することができる。

【0099】単量体組成物中に、芳香族オキシカルボン 酸(A)の金属化合物に加えて、フリーの芳香族オキシ カルボン酸(A)を溶解することにより、多量のワック スが存在しても、水系媒体中での単量体組成物の造粒が 容易に行え、結果として粒度分布のよりシャープなトナ 一粒子を生成することができる。

【0100】トナー粒子には、テフロン粉末、ステアリ ン酸亜鉛粉末、ポリフッ化ビニリデン粉末の如き滑剤粉 末;酸化セリウム,炭化珪素,チタン酸ストロンチウム の如き研磨剤;シリカ、酸化チタン、酸化アルミニウム の如き流動性向上剤;ケーキング防止剤;カーボンブラ ック,酸化亜鉛,酸化錫の如き導電性付与剤等を外添す ることが好ましい。

【0101】流動性向上剤としては、ケイ酸微粉体,酸 化チタン,酸化アルミニウム等の無機微粉体が好まし い。該無機微粉体は、シランカップリング剤、シリコー 20 ンオイル又はそれらの混合物の如き疎水化剤で疎水化さ れていることが好ましい。

【0102】外添剤は、通常、トナー粒子100重量部 に対して0.1~5重量部使用される。

【0103】トナー粒子がフルカラー画像形成用の非磁 性のカラートナー粒子である場合は、外添剤として、酸 化チタン微粒子を使用することが好ましい。特にカップ リング剤による表面処理を行った酸化チタン微粒子が、 帯電の安定化、流動性の付与の点等で極めて有効であ る。これは、一般に知られている流動性向上剤としての 30 疎水性シリカの単独使用では達成できなかったものであ る。

【0104】その理由としては、シリカ微粒子がそれ自 身強いネガ帯電性であるのに対して、酸化チタン微粒子 はほぼ中性の帯電性であることに起因する。

【0105】トナーの帯電性の安定性について鋭意検討 した結果、カップリング剤で処理した、平均粒径0.0  $1\sim0$ .  $2\mu$ m (より好ましくは、0.  $01\sim0$ .  $1\mu$ m、さらに好ましくは0.01~0.07μm)、疎水 化度20~98%で波長400nmにおける光透過率が 40%以上である酸化チタン微粉体が、トナーの帯電の 安定化、トナーへの流動性付与の点で極めて有効であ

【0106】カップリング剤としては、シランカップリ ング剤、チタンカップリング剤等が挙げられる。好まし く用いられるのはシランカップリング剤である。一般式 R<sub>m</sub> SiY<sub>n</sub>

〔式中、Rはアルコオキシ基を示し、mは1~3の整数 を示し、Yはアルキル基、ビニル基、グリシドキシ基、

数を示す。但しm+nは4である。〕で表わされるシラ ンカップリング剤が好ましい。例えば、ビニルトリメト キシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γーメタクリ ルオキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセ トキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリ エトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、ジメ チルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ト リメチルメトキシシラン、ヒドロキシプロピルトリメト キシシラン、フェニルトリメトキシシラン、n-ヘキサ 10 デシルトリメトキシシラン、n-オクタデシルトリメト キシシランを挙げることができる。特に好ましいのは、 シランカップリング剤は、下記式

[0107]

【化11】

## $C a H_{2a+1} - Si - (OC_{\beta} H_{2\beta+1})_3$

[式中、 $\alpha$ は4~12の整数を示し、 $\beta$ は1~3の整数 を示す。〕で示される化合物である。 α が 4 より小さい と、疎水化処理は容易となるが疎水性が低く、αが13 より大きいと疎水性は十分になるが、酸化チタン粒子同 士の合一が多くなり、流動性付与能が低下する傾向にあ る。βは3より大きいと反応性が低下して疎水化が十分 に行われにくい。 $\alpha$ はより好ましくは $4\sim8$ 、 $\beta$ はより 好ましくは1~2である。

【0108】その処理量は酸化チタン微粉体100重量 部に対して、1~50重量部、好ましくは3~40重量 部である。処理された酸化チタンは、疎水化度を20~ 98%、好ましくは30~90%、より好ましくは40 ~80%であるのが良い。

【0109】疎水化度は20%より小さいと、高湿下で の長期放置により帯電量が低下しやすく、疎水化度が9 8%を超えると酸化チタン自身の帯電コントロールが難 しくなり、結果として低湿下でトナーがチャージアップ しやすい。

【0110】疎水性酸化チタンの平均粒径は流動性付与 の点から0.01~0.2μm (より好ましくは0.0  $1\sim0$ .  $1\mu$ m、さらに好ましくは0.  $01\sim0$ . 07 $\mu$  m) が良い。粒径が 0.  $2\mu$  mより大きいと、流動性 が低下し、0.01μmより小さいと、トナー表面に埋 め込まれやすくなり、トナーの耐久性が低下しやすい。 この傾向は、シャープメルト性を有するカラートナーに おいてより顕著である。本発明における酸化チタンの粒 径は透過型電子顕微鏡により測定した。

【0111】さらに、処理された酸化チタンは、400 n mの光長における光透過率が40%以上であることが 好ましい。

【0112】本発明に好ましく使用される酸化チタン は、一次粒子径は0.01~0.2μmであるが、実際 トナー中に含有させた場合、必ずしも一次粒子に分散し メタクリル基の如き炭化水素基を示し、nは1~3の整 50 ているわけではなく、二次粒子で存在している場合もあ

る。従って、いくら一次粒子径が小さくても、二次粒子 として拳動する実効径が大きくては、添加効果は激減し てしまう。酸化チタンを液相中に分散させた際の可視領 域の下限波長である400nmにおける光透過率が高い ものほど、二次粒子径が小さく、流動性付与能、カラー トナーの場合におけるOHPの投影像の鮮明さ等に、良 好な結果を与える。400mmを選択した理由は紫外と 可視の境界領域であり、光波長の1/2以下の粒径のも のは透過するといわれていることからも、それ以上の波 長の透過率は当然大きくなり、あまり重要ではないから 10 である。

【0113】疎水性の微粒子酸化チタンを得る方法とし て、揮発性のチタンアルコキシド等を低温酸化して、球 状の酸化チタンを得た後、表面処理を施し、アモルファ スの球状酸化チタンを得る方法も好ましい。

【0114】トナー粒子が小粒径になればなる程、トナ 一粒子の単位重量当りの表面積が増大し、トナーは過剰 に摩擦帯電されやすくなる。小粒径のトナー粒子の外添 剤として、疎水性の酸化チタン微粉体は、トナーの過剰 な摩擦帯電を抑制しつつも、トナーに対して良好な流動 20 性を付与するので好ましい。

【0115】さらに、トナー粒子に外添された疎水性酸 化チタン微粉体は、定着時にカラー画像の表面に付着す るシリコーンオイルを吸収する能力が疎水性シリカ微粉 体よりも高いので、転写材の裏面にカラートナー像を転 写する際に転写ドラムの表面を転写材の表面に付着して いるシリコーンオイルで汚染することが少ない。従っ て、転写ドラムと接している感光ドラムの表面をシリコ ーンオイルで汚染することも極めて少ない。

【0116】トナー粒子に疎水性酸化チタンが0.5~ 30 5重量%、好ましくは0.7~3重量%、より好ましく は1.0 $\sim$ 2.5重量%混合されるのが良い。

【0117】トナー粒子と外添剤との混合は、ヘンシェ ルミキサーの如き混合機を用いるのが良い。

【0118】本発明のトナーを二成分系現像剤に用いる 場合は、トナーは磁性キャリアと混合して使用される。 磁性キャリアとしては、例えば表面酸化又は未酸化の 鉄、ニッケル、銅、亜鉛、コバルト、マンガン、クロ ム、希土類の如き金属粒子、それらの合金粒子、酸化物 粒子及びフェライト等が使用できる。

【0119】上記磁性キャリア粒子の表面を樹脂で被覆 した被覆キャリアは、現像スリーブに交流バイアスを印 加する現像法において特に好ましい。被覆方法として は、樹脂の如き被覆材を溶剤中に溶解もしくは懸濁せし めて調製した塗布液を磁性キャリアコア粒子表面に付着 せしめる方法、磁性キャリアコア粒子と被覆材とを粉体 で混合する方法等、従来公知の方法が適用できる。

【0120】磁性キャリアコア粒子表面への被覆材料と しては、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン 22

ラール、アミノアクリレート樹脂が挙げられる。これら は、単独或いは複数で用いる。

【0121】上記被覆材料の処理量は、キャリアコア粒 子に対し0.1~30重量%(好ましくは0.5~20 重量%)が好ましい。これらキャリアの平均粒径は10  $\sim 100 \mu m$ 、好ましくは $20 \sim 70 \mu m$ を有すること が好ましい。

【0122】本発明のトナーと磁性キャリアとを混合し て二成分系現像剤を調製する場合、その混合比率は現像 剤中のトナー濃度として、2重量%~15重量%、好ま しくは4重量%~13重量%にすると通常良好な結果が 得られる。トナー濃度が2重量%未満では画像濃度が低 下しやすく、15重量%を超えるとカブリや機内飛散が 発生しやすい。

【0123】キャリアの磁気特性は以下のものが良い。 磁気的に飽和させた後の1000エルステッドにおける 磁化の強さ(σ 1000)は30乃至300em u / c m³ であることが好ましい。さらに高画質化を達成するため に、好ましくは100乃至250emu/cm³である ことがよい。300emu/cm³より大きい場合に は、高画質なトナー画像が得られにくくなる。30 e m u/cm³未満であると、磁気的な拘束力も減少するた めにキャリア付着を生じやすい。

【0124】キャリア形状は丸さの度合いを示すSF1 が180以下、凹凸の度合いを示すSF2が250以下 であることが好ましい。なお、SF-1、SF-2は以 下の式にて定義され、ニレコ社製のLUZEX III にて測定される。

[0125]

【数1】

SF1 = 
$$\frac{(+\nu)7の最大長)^2}{$$
面積  $\times \frac{\pi}{4} \times 100$ 

SF2= 
$$\frac{(++)7の周辺長)^2}{\bar{m}$$
 ×  $\frac{1}{4\pi}$  × 100

【0126】次に、トナーの摩擦帯電量の測定,トナー の粒度分布の測定,見掛け粘度の測定,疎水化度の測 定,流動性の測定について説明する。

【0127】各環境におけるトナーの帯電量の測定 環境帯電量は各環境条件下にトナー及びキャリアを一昼 夜放置した後、以下の方法により測定する。

【0128】例えば、髙温/髙湿(30℃/80%R H), 低温/低湿 (15℃/10%RH) の環境下でブ ローオフ法に基づき、トナーの摩擦帯電量を測定する。

【0129】図1はトナーのトリボ電荷量を測定する装 置の説明図である。先ず、底に500メッシュのスクリ ーン3のある金属製の測定容器2に摩擦帯電量を測定し ようとするトナーとキャリアの重量比1:19の混合物 を50~100ml容量のポリエチレン製のビンに入 系樹脂、アクリル系樹脂、ポリアミド、ポリビニルブチ 50 れ、5~10分間手で浸盪し、該混合物(現像剤)約

0. 5~15gを入れ金属製のフタ4をする。このとき の測定容器 2 全体の重量を秤りW<sub>i</sub>(g)とする。次 に、吸引機1 (測定容器2と接する部分は少なくとも絶 縁体)において、吸引ロ7から吸引し風量調節弁6を調 整して真空計5の圧力を250mmAqとする。この状 態で充分、好ましくは2分間吸引を行いトナーを吸引除 去する。このときの電位計9の電位をV(ボルト)とす る。ここで8はコンデンサーであり容量をC (μF) と する。吸引後の測定容器全体の重量を秤りW2(g)と する。このトナーの摩擦帯電量 (mC/kg) は下式の 10 如く計算される。

[0130]

#### 【数2】

## トナーの摩擦帯電量 $(mC/kg) = \frac{\sum_{i=1}^{r}}{W_i - W_i}$

#### 【0131】 トナーの粒度分布の測定

測定装置としては、コールターカウンターTA-IIあ るいはコールターマルチサイザー I I (コールター社 製)を用いる。電解液は、1級塩化ナトリウムを用い て、約1%NaCl水溶液を調製する。たとえば、IS 20 OTON-II(コールターサイエンティフィックジャ パン社製)が使用できる。測定方法としては、前記電解 水溶液100~150ml中に分散剤として、界面活性 剤(好ましくはアルキルベンゼンスルフォン酸塩)を 0. 1~5ml加え、更に測定試料を2~20mg加え る。試料を懸濁した電解液は、超音波分散器で約1~3 分間分散処理を行い、前記測定装置により、アパーチャ

> RATE TEMP 6.0 D/M (℃/分) SET 70. 0 DEG (℃) TEMP MAXTEMP 200.0 DEG INTERVAL 3. 0 DEG PREHEAT 300.0 SEC (秒) LOAD 20.0 KGF (kg) DIE (DIA) 1. 0 MM (mm) DIE (LENG) 1. 0 MM PLUNGER 1. 0  $CM^2$  (c  $m^2$ )

#### 【0136】疎水化度測定

メタノール滴定試験は、疎水化された表面を有する酸化 チタン微粉体又はその他試料の疎水化度を確認する実験 的試験である。

【0137】処理された酸化チタン微粉体の疎水化度を 評価するために本明細書において規定される"メタノー ル滴定試験"は次の如く行う。供試酸化チタン微粉体 0.2gを容器中の水50m1に添加する。メタノール をビューレットから酸化チタンの全量が湿潤されるまで 滴定する。この際容器内の溶液はマグネチックスターラ ーで常時撹拌する。その終点は酸化チタン微粉体の全量 が液体中に懸濁されることによって観察され、疎水化度 は終点に達した際のメタノール及び水の液状混合物中の メタノールの百分率として表わされる。

ーとして100μmアパーチャーを用いて、トナー粒子 の体積及び個数を各チャンネルごとに測定して、トナー の体積分布と個数分布とを算出する。それから、トナー 粒子の体積分布から求めた重量基準のトナーの重量平均 粒径(D<sub>4</sub>)(各チャンネルの中央値をチャンネルごと の代表値をする)を求める。

【0132】チャンネルとしては、2.00~2.52  $\mu$  m; 2. 5 2  $\sim$  3. 1 7  $\mu$  m; 3. 1 7  $\sim$  4. 0 0  $\mu$ m; 4.  $0.0 \sim 5$ .  $0.4 \mu$  m; 5.  $0.4 \sim 6$ .  $3.5 \mu$ m; 6.  $35 \sim 8$ .  $00 \mu$  m; 8.  $00 \sim 10$ .  $08 \mu$ m; 10.  $08\sim12$ .  $70\mu$ m; 12.  $70\sim16$ .  $00 \mu m$ ; 16.  $00 \sim 20$ .  $20 \mu m$ ; 20.  $20 \sim$ 25.  $40 \mu m$ ; 25.  $40 \sim 32$ .  $00 \mu m$ ; 32.  $00~40.30 \mu m m m m m m 3 チャンネルを用いる。$ 

#### 【0133】 見掛け粘度測定

フローテスターCFT-500型(島津製作所製)を用 いる。試料は60meshパス品を約1.0~1.5g 秤量する。これを成形器を使用し、100kg/cm² の加重で1分間加圧する。

【0134】この加圧サンプルを下記の条件で、常温常 湿下(温度約20~30℃、湿度30~70%RH)で フローテスター測定を行い、湿度-見掛け粘度曲線を得 る。得られたスムース曲線より、90℃、100℃の見 掛け粘度を求めそれを該試料の温度に対する見掛け粘度 とする。

[0135]

【0138】<u>流動性の評価</u>

トナーの流動性はトナーの凝集度により評価する。

【0139】凝集度の測定は、パウダーテスター (細川 40 ミクロン社製)を用いる。振動台に下から400メッシ コ,200メッシュ,100メッシュの順でフルイを重 ねてセットする。この重ねたフルイの上にトナー5gを 静かに乗せ、次に15秒間振動を加える。その後、各フ ルイ上に残ったトナーの重量を測定して下記式により凝 集度を求める。

[0140] 凝集度(%) =  $(a/5+b/5\times3/5)$  $+c/5 \times 1/5) \times 100$ 

a:100 メッシュ上トナー重量 (g)

b:200 メッシュ上トナー重量 (g)

50 c:400 メッシュ上トナー重量 (g)

この凝集度の値が小さい程、トナーの流動性が高いこと を意味する。

## 【0141】<u>酸価 (JIS酸価) の</u>測定

- 1) 試料の0.1~0.2gを精秤し、その重さをW (g) とする。
- 2) 20 c c 三角フラスコに試料を入れ、トルエン/エ タノール(2:1)の混合溶液10ccを加え溶解す
- 3) 指示薬としてフェノールフタレインのアルコール溶

酸価= 
$$\frac{(S-B) \times f \times 5.61}{W}$$

#### [0143]

#### 【実施例】

#### アルミニウム化合物の製造例1

NaOHO. 5モルの水溶液とジーtert-ブチルサ リチル酸 0. 4モルを混合し、加熱溶解した。この溶液 とAl2(SO4)30.1モル水溶液とを混合し、加熱 撹拌した後、中性から弱アルカリ付近の条件下で濾別採 取した。採取した白色沈殿物を洗浄水が中性となるま で、水洗した後乾燥して、アルミニウム原子1個当りジ ーtert-ブチルサリチル酸が2個結合しているアル ミニウム化合物微粉体No. 1を得た。

#### 【0144】<u>アルミニウム化合物の</u>製造例2

NaOH0. 3モルの水溶液とジーtertーブチルサ リチル酸 0. 3モルを混合し、加熱溶解した。この溶液 とA12(SO4)30.1モル水溶液とを混合し、加熱 撹拌した後、溶液を中性から弱アルカリ性に調整して濾 別採取した。採取した白色沈殿物を加熱洗浄水で水洗し -ブチルサリチル酸が3個結合しているアルミニウム化 合物微粉体No. 2を得た。

## 【0145】<u>アルミニウム化合物の製造例3</u>

ジーtert-ブチルサリチル酸の代わりに3-ヒドロ キシナフタレンー2-カルボン酸を用いる以外はアルミ ニウム化合物の製造例1と同様にしてアルミニウム化合 物微粉体No. 3を得た。

## 【0146】アルミニウム化合物の製造例4

ジーtert-ブチルサリチル酸の代わりに5-ter 合物の製造例1と同様にしてアルミニウム化合物微粉体 No. 4を得た。

#### 【0147】 クロム化合物の製造例

NaOH0. 4モルの水溶液とジーtert-ブチルサ リチル酸 0. 4モルを混合し、加熱溶解した。この溶液 とCr2(SO4)30.1モル水溶液とを混合し、加熱 撹拌した後、溶液を中性に調整して濾別採取した。採取 した白色沈殿物を加熱洗浄水で水洗した後乾燥し、クロ ム原子1個当りジーtert-ブチルサリチル酸が2個 結合しているクロム化合物微粉体を得た。

26

液を数滴加える。

- 4) 0. 1 規定のKOHのアルコール溶液を用いてフラ スコ内の溶液をビューレットを用いて滴定する。この時 のKOH溶液の量をS(ml)とする。同時にプランク テストをし、この時のKOH溶液の量をB (ml) とす
- 5) 次式により酸価を計算する。

[0142]

【数3】

#### (f:KOH溶液のファクター)

## 【0148】 亜鉛化合物の製造例

NaOH0. 2モルの水溶液とジーtert-ブチルサ リチル酸 0. 2 モルを混合し、加熱溶解した。この溶液 とZnC 120. 1モル水溶液とを混合し、加熱撹拌し た後、溶液を中性から弱アルカリ性に調整して濾別採取 した。採取した白色沈殿物を加熱洗浄水で水洗した後乾 燥し、亜鉛原子1個当りジーtert-ブチルサリチル 20 酸が2個結合している亜鉛化合物微粉体を得た。

#### 【0149】電荷制御組成物の製造例1

ジーtert-ブチルサリチル酸の5重量部を溶解して いるメチルアルコール溶液の50重量部に、アルミニウ ム化合物微粉体No. 1の45重量部及びアルミニウム 化合物微粉体No. 2の50重量部を分散し、充分に混 合した後に噴霧乾燥を行って電荷制御組成物No. 1を 得た。

#### 【0150】電荷制御組成物の製造例2

ジーtert-ブチルサリチル酸の8重量部を溶解して た後乾燥して、アルミニウム原子2個当りジーtert 30 いるメチルアルコール溶液の50重量部に、アルミニウ ム化合物微粉体N o. 1の42重量部及びアルミニウム 化合物微粉体No. 2の50重量部を分散し、充分に混 合した後に噴霧乾燥を行って電荷制御組成物No. 2を 得た。

## 【0151】電荷制御組成物の製造例3

ジーtert-ブチルサリチル酸の2重量部を溶解して いるメチルアルコール溶液の50重量部に、アルミニウ ム化合物微粉体No.1の48重量部及びアルミニウム 化合物微粉体No. 2の50重量部を分散し、充分に混 t ーオクチルサリチル酸を用いる以外はアルミニウム化 40 合した後に噴霧乾燥を行って電荷制御組成物No. 3を 得た。

## 【0152】 電荷制御組成物の製造例4 (比較例)

ジーtert-ブチルサリチル酸の20重量部を溶解し ているメチルアルコール溶液の50重量部に、アルミニ ウム化合物微粉体No. 1の30重量部及びアルミニウ ム化合物微粉体No.2の50重量部を分散し、充分に 混合した後に噴霧乾燥を行って電荷制御組成物No. 4 を得た。

## 【0153】 電荷制御組成物の製造例5 (比較例)

50 ジーtertーブチルサリチル酸の0.5 重量部を溶解

しているメチルアルコール溶液の50重量部に、アルミニウム化合物微粉体No.1の49.5重量部及びアルミニウム化合物微粉体No.2の50重量部を分散し、充分に混合した後に噴霧乾燥を行って電荷制御組成物No.5を得た。

## 【0154】電荷制御組成物の製造例6(比較例)

3-ヒドロキシナフタレン-2-カルボン酸の5重量部を溶解しているメチルアルコール溶液の50重量部に、アルミニウム化合物微粉体No.1の95重量部を分散し、充分に混合した後に噴霧乾燥を行って電荷制御組成 10物No.6を得た。

### 【0155】電荷制御組成物の製造例7 (比較例)

3-ヒドロキシナフタレン-2-カルボン酸の5重量部を溶解しているメチルアルコール溶液の50重量部に、アルミニウム化合物微粉体No.2の95重量部を分散し、充分に混合した後に噴霧乾燥を行って電荷制御組成物No.7を得た。

#### 【0156】電荷制御組成物の製造例8

ジー t e r t ープチルサリチル酸の5重量部を溶解しているメチルアルコール溶液の50重量部に、アルミニウ20ム化合物微粉体No.1の1重量部及びアルミニウム化合物微粉体No.2の94重量部を分散し、充分に混合した後に噴霧乾燥を行って電荷制御組成物No.8を得た。

#### 【0157】電荷制御組成物の製造例9

ジー t e r t ーブチルサリチル酸の5重量部を溶解しているメチルアルコール溶液の50重量部に、アルミニウム化合物微粉体No.1の94重量部及びアルミニウム化合物微粉体No.2の1重量部を分散し、充分に混合した後に噴霧乾燥を行って電荷制御組成物No.9を得30た。

## 【0158】電荷制御組成物の製造例10

ジーtertーブチルサリチル酸の5重量部を溶解しているメチルアルコール溶液の50重量部に、アルミニウ

28

ム化合物微粉体No. 1の95重量部を分散し、充分に 混合した後に噴霧乾燥を行って電荷制御組成物No. 1 0を得た。

## 【0159】<u>電荷制御組成物の製造例11</u>

ジー t e r t ープチルサリチル酸の5重量部を溶解しているメチルアルコール溶液の50重量部に、アルミニウム化合物微粉体No.2の95重量部を分散し、充分に混合した後に噴霧乾燥を行って電荷制御組成物No.11を得た。

## 0 【0160】電荷制御組成物の製造例12

3-ヒドロキシナフタレン-2-カルボン酸の5重量部を溶解しているメチルアルコール溶液の50重量部に、アルミニウム化合物微粉体No.3の95重量部を分散し、充分に混合した後に噴霧乾燥を行って電荷制御組成物No.12を得た。

## 【0161】電荷制御組成物の製造例13

5-tertーオクチルサリチル酸の5重量部を溶解しているメチルアルコール溶液の50重量部に、アルミニウム化合物微粉体No. 4の95重量部を分散し、充分に混合した後に噴霧乾燥を行って電荷制御組成物No. 13を得た。

## 【0162】電荷制御組成物の製造例14

ジー t e r t ープチルサリチル酸の5 重量部を溶解しているメチルアルコール溶液の50重量部に、クロム化合物微粉体を分散し、充分に混合した後に噴霧乾燥を行って電荷制御組成物No.14を得た。

#### 【0163】電荷制御組成物の製造例15

ジー t e r t ープチルサリチル酸の5 重量部を溶解しているメチルアルコール溶液の5 0 重量部に、亜鉛化合物 微粉体を分散し、充分に混合した後に噴霧乾燥を行って電荷制御組成物No. 15を得た。

[0164]

【表1】

| 電荷制御組成物      | A ET (Is O Hay (T) | A = (1.04)     |                             |
|--------------|--------------------|----------------|-----------------------------|
| No.          | 金属化合物 (I)<br>(重量部) | 金属化合物(Ⅱ)       | 芳香族オキシカルポン酸                 |
|              |                    | (重量部)          | (重量部)                       |
| 1            |                    | lアルミニウム化合物No.2 | ジー tert – ブチルサリチル酸          |
|              | (45)               | (50)           | (5)                         |
| 2            | アルミニウム化合物 No.1     | アルミニウム化合物 No.2 | ジー tert -ブチルサリチル酸           |
|              | (42)               | (50)           | (8)                         |
| 3            | アルミニウム化合物 No.1     | アルミニウム化合物 No.2 | ジー tert ープチルサリチル酸           |
| <b>.</b>     | (48)               | (50)           | (2)                         |
| 4 (比較例)      | アルミニウム化合物 No.1     | アルミニウム化合物 No.2 | ジー tert -ブチルサリチル酸           |
| 4 (10\$279)/ | (30)               | (50)           | (20)                        |
|              | アルミニウム化合物 No.1     | アルミニウム化合物 No.2 | ジー tert - ブチルサリチル酸          |
| 5 (比較例)      | (49.5)             | (50)           | (0.5)                       |
| 0 (1) 6450   | アルミニウム化合物 No.1     |                | 3-ヒドロキシナフタレン-2-カルギン酸        |
| 6(比較例)       | (95)               | _              | (6)                         |
| - (1) 46 mp  |                    | アルミニウム化合物 No.2 | 3-ヒドロキシナフタレンー2-カルボン酸        |
| 7 (比較例)      | _                  | (95)           | (5)                         |
|              | アルミニウム化合物 No.1     | アルミニウム化合物 No.2 | ジー tert -プチルサリチル酸           |
| 8            | (1)                | (94)           | (5)                         |
|              | アルミニウム化合物 No.1     | アルミニウム化合物 No.2 | ジー tert - プチルサリチル酸          |
| 9            | (94)               | (1)            | (5)                         |
|              | アルミニウム化合物 No.1     |                | ジー tert ープチルサリチル酸           |
| 10           | (95)               | -              | (5)                         |
|              |                    | アルミニウム化合物 No.2 | ジー tert ープチルサリチル酸           |
| 11           | -                  | (95)           | (5)                         |
|              | アルミニウム化合物 No.3     | (4-5)          | <del>``</del>               |
| 12           | (95)               | -              | 8~ヒドロキシナフタレン-2~カルボン酸<br>(5) |
|              | アルミニウム化合物 No.4     |                | 1-7                         |
| 13           | (95)               | _              | 5 - tert -オクチルサリチル酸         |
|              |                    |                | (5)                         |
| 14           | クロム化合物             | _              | ジー tert ープチルサリチル酸           |
|              | (95)               |                | (5)                         |
| 15           | 亜鉛化合物              | _              | ジー tert ープチルサリチル酸           |
|              | (95)               |                | (5)                         |

#### 【0165】実施例1

・ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス

(4-ヒドロキシフェニル) プロパンとフマール酸及び

1,2,5-ヘキサントリカルボン酸を縮重合して

得られたポリエステル樹脂(酸価8)

100重量部

・フタロシアニン顔料

(C. I. pigment Blue 15:3)

4 重量部

·電荷制御組成物No. 1

5 重量部

【0166】上記材料をヘンシェルミキサーにより十分 40 水化度70%の疎水性酸化チタンを得た。 予備混合を行い、二軸押出混練機により温度約140℃ で溶融混練し、冷却後ハンマーミルを用いて約1~2m m程度に粗粉砕し、次いでエアージェット方式による微 粉砕機で微粉砕した。さらに得られた微粉砕物を分級し て、重量平均粒径が5.8μmであるシアントナー粒子 を得た。

【0167】一方、親水性酸化チタン微粉体 (平均粒径 0. 02 μm、BET比表面積140 m<sup>2</sup>/g) 100 重量部に対してn-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-Si-(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>20重

【0168】シアントナー粒子98.5重量部と疎水性 酸化チタン微粉体1.5重量部とを混合して、シアント ナー粒子表面に疎水性酸化チタン微粉体を有するシアン トナーNo. 1を調製した。シアントナーNo. 1は、 温度90℃における見掛け粘度が5×105ポイズであ り、温度100℃における見掛け粘度が5×10⁴ポイ ズを有していた。

【0169】上記シアントナーNo. 1の5重量部と、 シリコーン樹脂を約1%コートしたコーティング磁性フ 量部を使用して表面処理し、平均粒径 0.02 μm、疎 50 ェライトキャリア (平均粒径 5 0 μm) 9 5 重量部とを

混合して二成分系現像剤を調製した。

【0170】この二成分系現像剤をフルカラーデジタル 複写機(CLC-800 キヤノン製)に導入し、コントラスト電位を250Vにしてモノカラーモードでトナーを遂次補給しながら、画像面積比率25%のオリジナル原稿を用いて常温常湿(23℃/60%RH)、高温高湿(30℃/80%RH)、常温低湿(23℃/10%RH)及び低温低湿(15℃/10%RH)の環境下で、10000枚の画出しを行った。結果を表2~5に示す。

【0171】現像剤は現像性及び転写性の耐久性に優れ、環境変動も小さく、10000枚後においても機内でのトナー飛散も見られず、非常に良好な性能を示した。また、複写機に具備されている加熱加圧定着器の加熱ローラの表面層(シリコーンゴム層)は、耐久後においても劣化が少なく、オフセット現象も抑制されていた。

#### 【0172】実施例2及び3

電荷制御組成物No. 2及びNo. 3を使用することを 除いて、実施例1と同様にしてシアントナーNo. 2及 20 びNo. 3を調製し、実施例1と同様にして評価した。 結果を表2~5に示す。

#### 【0173】比較例1

電荷制御組成物No.1の代わりに、アルミニウム化合物No.1のみを使用することを除いて、実施例1と同様にしてシアントナーNo.4 (比較例)を調製し、実施例1と同様にして評価した。結果を表2~5に示す。

#### 【0174】 比較例2

電荷制御組成物No. 1の代わりに、アルミニウム化合物No. 2のみを使用することを除いて、実施例1と同 30様にしてシアントナーNo. 5 (比較例) を調製し、実施例1と同様にして評価した。結果を表2~5に示す。 【0175】比較例3

電荷制御組成物No.1の代わりに、電荷制御組成物No.4を使用することを除いて、実施例1と同様にしてシアントナーNo.6(比較例)を調製し、実施例1と同様にして評価した。結果を表 $2\sim5$ に示す。

【0176】シアントナーNo.6を使用した場合に

32

は、オフセット現象が発現しやすく、また、加熱ローラ 表面の弾性層の劣化も見られた。

## 【0177】比較例4

電荷制御組成物No.1の代わりに、電荷制御組成物No.5のみを使用することを除いて、実施例1と同様にしてシアントナーNo.7 (比較例)を調製し、実施例1と同様にして評価した。結果を表2~5に示す。

#### 【0178】 <u>比較例5</u>

電荷制御組成物No.1の代わりに、電荷制御組成物No.6のみを使用することを除いて、実施例1と同様にしてシアントナーNo.8(比較例)を調製し、実施例1と同様にして評価した。結果を表2~5に示す。

#### 【0179】 <u>比較例6</u>

電荷制御組成物No.1の代わりに、電荷制御組成物No.7のみを使用することを除いて、実施例1と同様にしてシアントナーNo.9 (比較例)を調製し、実施例1と同様にして評価した。結果を表2~5に示す。

## 【0180】<u>実施例4乃至11</u>

電荷制御組成物No. 8乃至15を使用することを除いて、実施例1と同様にしてシアントナーNo. 10乃至17を調製し、実施例1と同様にして評価した。結果を表2~5に示す。

#### 【0181】実施例12

プロポキシ化ビスフェノールとフマル酸を縮合して得られたポリエステル樹脂(酸価 40)を結着樹脂として使用することを除いて、実施例 1 と同様にしてシアントナーNo. 18 を調製し、実施例 1 と同様にして評価した。結果を表 2  $\sim 5$  に示す。

#### 【0182】<u>実施例13</u>

プロポキシ化ビスフェノールとテレフタル酸メチルとをエステル交換反応によって縮重合して実質的に酸価0のポリエステル樹脂を調製し、結着樹脂として使用することを除いて、実施例1と同様にしてシアントナーNo.19を調製し、実施例1と同様にして評価した。結果を表2~5に示す。

[0183]

【表 2】

|       | シアン | <b>/トナー</b> |                |      |            | 常温;           | 港 (23℃/        | <b>60 %)</b> |            |                     |                                    |
|-------|-----|-------------|----------------|------|------------|---------------|----------------|--------------|------------|---------------------|------------------------------------|
|       |     | 超集度         |                | *    | 刀期         |               |                | 10           | 000枚の耐火    | 後                   |                                    |
|       | No. | (%)         | 帶電量<br>(mC/kg) | 画像讀度 | カブリの<br>発生 | ハイライト部<br>の画質 | 带電量<br>(mC/kg) | 画像温度         | カブリの<br>発生 | ハイライト部<br>の画質       | 機内の<br>トナー飛動                       |
| 実施例 1 | 1   | 7.7         | - 25.0         | 1.72 | 0.8        | 0             | - 25.5         | 1.73         | 1.0        | 0                   | 0                                  |
| 支施例 2 | 2   | 8.1         | - 25.5         | 1.71 | 0.7        | 0             | - 25.8         | 1.70         | 0.8        | 0                   | 0                                  |
| 実施例 9 | 3   | 8.3         | - 23.8         | 1.74 | 0.8        | 0             | - 23.4         | 1.76         | 0.8        | 6                   | <del>-</del>                       |
| 実施例 4 | 10  | 10.1        | - 25.4         | 1.68 | 0.8        | 0             | - 24.9         | 1.67         | 0.9        | 0                   | 0                                  |
| 実施例 5 | 11  | 11.3        | - 24.9         | 1.65 | 0.9        | 0             | - 20.4         | 1.82         | 1.5        | Δ                   | <del>-</del>                       |
| 実施例 8 | 12  | 11.4        | - 24.5         | 1.66 | 1.0        | 0             | - 20.3         | 1.81         | 1.5        | Δ                   | <del>-</del>                       |
| 実施例 7 | 13  | 10.7        | - 23.0         | 1.70 | 1.0        | 0             | - 22.8         | 1.68         | 0.9        | -                   | <del>-</del> -                     |
| 実施例 8 | 14  | 10.9        | - 30.2         | 1.52 | 1.2        | 0             | - 31.2         | 1.52         | 1.0        | 0                   | ŏ                                  |
| 実施例 9 | 15  | 12.1        | - 27.8         | 1.68 | 1,1        | 0             | - 28.6         | 1.61         | 1.1        | 0                   | <u> </u>                           |
| 実施例10 | 16  | 10.3        | - 30.3         | 1.58 | 1.0        | 0             | - 28,2         | 1.62         | 1.2        | 0                   | <del>-</del>                       |
| 実施例11 | 17  | 10.2        | - 23.9         | 1.71 | 1.0        | 0             | - 22.0         | 1.73         | 1.5        | 0                   | 0                                  |
| 実施例12 | 18  | 11.0        | - 24.9         | 1.67 | 1.0        | 0             | - 21.0         | 1.68         | 1.2        | Δ                   | Δ                                  |
| 実施例13 | 19  | 11.0        | - 29.0         | 1.66 | 1,0        | 0             | - 33.2         | 1.52         | 1.3        | Δ                   | 0                                  |
| 比較例 1 | 4   | 11.5        | - 26.8         | 1.70 | 0.9        | 0             | - 22.0         | 1.75         | 1.5        | Δ                   | $\frac{\overline{\Delta}}{\Delta}$ |
| 比較例 2 | 5   | 11.7        | - 25.5         | 1.69 | 0.9        | 0             | - 21.3         | 1.76         | 1.7        | Δ                   | $\frac{\overline{\Delta}}{\Delta}$ |
| 比較例 3 | 6   | 11.9        | - 26.4         | 1.65 | 0.9        | 0             | - 40.9         | 1.30         | 1.1        |                     | Δ                                  |
| 比較例 4 | 7   | 12.2        | - 26.4         | 1.68 | 1.0        | 0             | - 18.2         | 1.79         | 1.5        | $\overline{\Delta}$ |                                    |
| 比較例 5 | 8   | 22.4        | - 25.4         | 1.69 | 1.2        | Δ             | - 16.5         | 1.80         | 2.0        | Δ                   |                                    |
| 比較例 6 | 9   | 23.8        | - 24.9         | 1.70 | 1.4        | Δ             | - 15.5         | 1.82         | 2.3        | Δ                   | ×                                  |

[0184]

【表3】

|        | シアントナー |                |              |            | 高温和           | 福 (30℃/        | <b>′80%</b> ) |            |           |                                   |
|--------|--------|----------------|--------------|------------|---------------|----------------|---------------|------------|-----------|-----------------------------------|
|        |        |                | <del>*</del> | 功期         |               |                | 10            | 000枚の耐ク    | 後         |                                   |
|        | No.    | 帯電量<br>(mC√kg) | 画像濃度         | カブリの<br>発生 | ハイライト部<br>の画質 | 带電量<br>(mC/kg) | 画像濃度          | カブリの<br>発生 | ハイライト部の画質 | 機内の<br>トナー飛動                      |
| 実施例 1  | 1      | - 24.1         | 1.74         | 0.9        | 0             | - 23.8         | 1.75          | 1.1        | 0         | 0                                 |
| 実施例 2  | 2      | - 24.5         | 1.72         | 0.8        | <b>©</b>      | - 24.9         | 1.68          | 0.9        | 0         | 0                                 |
| 実施例 3  | 3      | - 22.3         | 1.78         | 0.9        | 0             | - 21.4         | 1.80          | 1.0        | 8         | $\frac{3}{6}$                     |
| 実施例 4  | 10     | - 24.6         | 1.68         | 0.9        | 0             | - 23.6         | 1.67          | 1.1        | 0         | <del>-</del>                      |
| 実施例 5  | 11     | - 23.0         | 1.66         | 0.8        | 0             | - 19.5         | 1.83          | L5         |           | $\frac{\overline{}}{\overline{}}$ |
| 実施例 8  | 12     | - 22.0         | 1.63         | 1.0        | 0             | - 18.0         | 1.86          | 1.6        | Δ         | $\frac{\Delta}{\Delta}$           |
| 実施例 7  | 13     | - 22.3         | 1.68         | 1.0        | 0             | - 21.9         | 1.65          | 1.0        | 0         | - 5                               |
| 実施例 8  | 14     | - 26.2         | 1.62         | 1.2        | 0             | - 22.2         | 1.72          | 1.4        | ō         | <del>-</del>                      |
| 実施例 9  | 15     | - 23.2         | 1.70         | 1.0        | 0             | - 23.1         | 1.75          | 1.5        | 0         | <del>-</del>                      |
| 実施例 10 | 16     | - 24.1         | 1.65         | 1.1        | 0             | - 22.2         | 1.72          | 1.5        | 0         | <del>-</del>                      |
| 実施例11  | 17     | - 19.2         | 1.78         | 1.1        | 0             | - 18.2         | 1.88          | 1.5        | Ā         | $\frac{\circ}{\Delta}$            |
| 実施例12  | 18     | - 22.0         | 1.75         | 1.3        | Δ             | - 16.4         | 1.89          | 1.8        |           | $\frac{\Box}{\triangle}$          |
| 実施例13  | 19     | - 26.0         | 1.79         | 1,2        | Δ             | - 29.0         | 1.58          | 1.6        | Δ         | $\frac{}{}$                       |
| 比較例 1  | 4      | - 22.1         | 1.78         | 1.5        | Δ             | - 15.0         | 1.86          | 2.9        | ×         | _ <del>_</del>                    |
| 比較例 2  | 5      | - 20.5         | 1.77         | 1.4        | Δ             | - 14.3         | 1.80          | 3.2        | ×         |                                   |
| 比較例 3  | 6      | - 24.0         | 1.72         | 0.9        | 0             | - 29.5         | 1.50          | 1.2        | Δ         | $\frac{\hat{\Delta}}{\Delta}$     |
| 比較例 4  | 7      | - 23.9         | 1.73         | 1.0        | 0             | - 14.1         | 1.85          | 2.2        | ×         | _ <u>×</u>                        |
| 比較例 5  | 8      | - 22.8         | 1.76         | 1.4        | Δ             | - 13.2         | 1.82          | 2.8        | ×         |                                   |
| 比較例 6  | 9      | - 22.4         | 1.80         | 1.5        | Δ             | - 12.9         | 1.88          | 3.0        | ×         |                                   |

[0185]

【表4】

|       | シアントナー |                 |      |            | 常温(           | 盘 (23℃/        | (10%) |            |           |  |
|-------|--------|-----------------|------|------------|---------------|----------------|-------|------------|-----------|--|
|       | .,     |                 | ŧ    | 加期         |               |                |       | 000枚の耐火    | 後         |  |
|       | No.    | 帯電量<br>(mC./kg) | 画像濃度 | カブリの<br>発生 | ハイライト部<br>の画質 | 带電量<br>(mC∕kg) | 画像過度  | カブリの<br>発生 | ハイライト部の画質 | 機内の<br>トナー飛散                                     |
| 実施例 1 | 1      | - 26.1          | 1.70 | 0.7        | 0             | - 26.0         | 1.71  | 0.8        | 0         | 0  |
| 実施例 2 | 2      | - 26.5          | 1.68 | 8.0        | 0             | - 26.4         | 1.68  | 0.9        | 0         | 0  |
| 実施例 3 | 3      | - 25.5          | 1.70 | 0.6        | 0             | - 25.4         | 1.72  | 0.7        | <u>@</u>  | <del>-</del>                                     |
| 実施例 4 | 10     | - 26.2          | 1.65 | 0.8        | 0             | - 28.0         | 1.52  | 0.9        | Δ         | 0  |
| 実施例 5 | 11     | - 25.2          | 1.70 | 0.9        | 0             | - 26.0         | 1.68  | 1.0        | 0         | <del>-                                    </del> |
| 実施例 6 | 12     | - 24.9          | 1.72 | 1.0        | 0             | - 26.0         | 1.65  | 1.1        | ŏ         |  |
| 実施例 7 | 13     | - 25.4          | 1.67 | 1.1        | 0             | - 31.0         | 1.50  | 1.2        | <u> </u>  | <del>-</del>                                     |
| 実施例 8 | 14     | - 31.2          | 1.51 | 1.1        | 0             | - 32.0         | 1.50  | 1.1        | 0         | <del></del>                                      |
| 実施例 9 | 15     | - 28.8          | 1.68 | 0.8        | 0             | - 29.8         | 1.60  | 1.1        | 0         |  |
| 実施例10 | . 16   | - 31,2          | 1.56 | 0.9        | 0             | - 31.0         | 1.60  | 1.0        | 0         | <u> </u>   |
| 実施例11 | 17     | - 24.0          | 1.70 | 1.0        | 0             | - 24.2         | 1.70  | 1.0        | 0         |  |
| 実施例12 | 18     | - 25.0          | 1.68 | 0.8        | 0             | - 23.8         | 1.71  | 0.9        | 0         | <del>_</del> _ <del>0</del> _                    |
| 実施例13 | 19     | - 29.2          | 1.60 | 0.9        | 0             | - 33.4         | 1.46  | 1.0        |           | <u> </u>   |
| 比較例 i | 4      | - 27.0          | 1.68 | 0.8        | 0             | - 26.0         | 1.66  | 1.1        | Δ 0       | <u> </u>   |
| 比较例 2 | 5      | - 26.0          | 1.70 | 0.8        | 0             | - 24.3         | 1.67  | 1.1        | 0         |  |
| 比较例 3 | 6      | - 26.5          | 1.70 | 0.8        | 0             | - 41.8         | 1.25  | 0.9        | Δ         | Δ  |
| 比較例 4 | 7      | - 27.0          | 1.62 | 0.9        | 0             | - 22.8         | 1.70  | 1.2        |           | 0  |
| 比較例 5 | 8      | - 26.5          | 1.71 | 0.8        | 0             | - 21.5         | 1.79  | 1.8        | 0         |  |
| 比较例 6 | 9      | - 26.2          | 1.65 | 0.9        | 0             | - 20.4         | 1.77  | 1.6        | Δ         | Δ  |

## [0186]

【表5】

|        | シアントナー |                  |      |            | 低温低           | 2 (15℃/        | (10%) |            |                       | <u>-</u> -              |
|--------|--------|------------------|------|------------|---------------|----------------|-------|------------|-----------------------|-------------------------|
|        |        |                  | *    | 功期         |               |                | 10    | 000枚の耐火    | <b>入後</b>             |                         |
|        | No.    | 帯電量<br>(m.C.∕kg) | 画像濃度 | カブリの<br>発生 | ハイライト部<br>の画質 | 帯電量<br>(mC∕kg) | 画像過度  | カブリの<br>発生 | ハイライト部の画面             | 機内の<br>トナー飛散            |
| 実施例 1  | 1      | - 28.0           | 1.68 | 0.5        | 0             | - 27.5         | 1.69  | 0.6        | 0                     | 0                       |
| 実施例 2  | 2      | - 28.6           | 1.67 | 0.6        | · (o          | - 28.3         | 1.68  | 0.7        | 0                     | 0                       |
| 実施例 3  | 3      | ~ 27.8           | 1.67 | 0.5        | 0             | - 27.9         | 1.68  | 0.6        | 0                     | <del>-</del>            |
| 実施例 4  | 10     | - 26.5           | 1.67 | 8.0        | 0             | - 29.0         | 1.50  | 0.8        |                       | $-\tilde{\circ}$        |
| 実施例 5  | 11     | - 26.4           | 1.65 | 0.9        | 0             | - 27.2         | 1.60  | 1.0        | 0                     | ~                       |
| 実施例 6  | 12     | - 27.2           | 1.66 | 1.0        | 0             | - 28.2         | 1.60  | 1.1        | ö                     | -                       |
| 実施例 7  | 13     | - 26.4           | 1.68 | 0.9        | 0             | - 32.0         | 1.48  | 1.2        |                       | -                       |
| 実施例 8  | 14     | - 32.0           | 1.50 | 0.8        | 0             | - 33.0         | 1.48  | 1.0        | \ \frac{1}{\triangle} | $\frac{\circ}{\circ}$   |
| 实施例 9  | 15     | - 27.0           | 1.68 | 0.9        | 0             | - 30.0         | 1.61  | 1.1        | 0                     | <del></del>             |
| 実施例10  | 16     | - 32.0           | 1.55 | 0.6        | Ö             | - 31.2         | 1.58  | 0.8        | Ö                     | <del>-</del>            |
| 実施例11  | 17     | - 25.0           | 1.70 | 0.7        | 0             | - 24.8         | 1.70  | 0.9        | <del>  </del>         | 0                       |
| 実施例12  | 18     | - 25.0           | 1.70 | 0.7        | ŏ             | - 24.0         | 1.70  | 0.9        | 0                     | 0                       |
| 実施例 13 | 19     | - 30.0           | 1.85 | 0.8        | 0             | - 34.0         | 1.45  | 0.9        | ———                   |                         |
| 比較例 1  | 4      | - 28.0           | 1.68 | 0.8        | ŏ             | - 26.5         | 1.65  | 1.1        | Δ 0                   | <u> </u>                |
| 比较例 2  | 5      | - 26.5           | 1.70 | 0.7        | 0             | - 24.5         | 1.68  | 1.0        |                       | <u> </u>                |
| 比較例 3  | 6      | - 28.0           | 1.70 | 0.7        | 0             | - 42.0         | 1.20  | 0.8        | 0                     |                         |
| 比较例 4  | 7      | - 27.5           | 1.65 | 0.6        | 0             | - 24.0         | 1.70  |            | <u> </u>              | <u> </u>                |
| 比較例 5  | 8      | - 27.0           | 1.68 | 0.9        | 0             | - 23.0         |       | 1.2        | 0                     | <u> </u>                |
| 比較例 6  | 9      | - 26.8           | 1.65 | 0.8        | 0             | - 22.9         | 1.65  | 1.2        | 0                     | $\frac{\Delta}{\Delta}$ |

## 【0187】<u>画像濃度</u>

ベタ画像部をマクベス反射濃度計(マクベス社製)で測定する。ベタ画像部は、日本発色工業社製の光沢度計 P G-3・Dで測定して25~35の光沢度を有する部分を測定する。

【0188】<u>カブリの測定方法</u>

カブリの測定は、東京電色社製のREFLECTOME TER MODELTC-6DSを使用して測定し、シアントナー画像ではamberフィルターを使用し、下記式より算出した。数値が小さい程、カブリが少ない。 【0189】

【数4】

カブリ(反射率)(%) = [標準紙の反射率(%)] - [サンブルの非画像部の反射率(%)]

#### 【0190】 ハイライト部の画質

ハイライト部の標準サンプルとの対比により目視で4段 階に評価した。

◎…優, ○…良, △…普通, ×…悪い

#### 【0191】 トナー飛散

現像器からのトナーの飛散の度合を目視で3段階に評価 した。

〇…トナーは実質的にない。

△…トナーの飛散が少しあるが影響は少ない。

×…トナーの飛散がある。

#### 【0192】実施例14乃至16

フタロシアニン顔料の代わりに、マゼンタ着色剤 (C.

I. ピグメントレッド122) 5重量部, イエロー着色

剤 (C. I. ピグメントイエロー173) 6 重量部及び 黒色着色剤(カーボンブラック)5重量部を使用するこ とを除いて実施例1と同様にしてマゼンタトナー, イエ ロートナー及びブラックトナーを調製した。

【0193】それぞれのトナーを、単色モードで実施例 1と同様にして評価したところ、実施例1と同様に良好 な結果が得られた。

【0194】さらに、シアントナーNo. 1を加えて、 フルカラーモードで画出しをしたところ、オリジナル画 10 像の色調を忠実に再現したフルカラー画像が得られ、各 環境においても良好な結果が得られた。

【0195】 <u>実施例17</u>

・スチレン-ブチルアクリレート-マレイン酸

モノエチルエステル共重合体

(重量平均分子量20万,分子量4000にメインピーク,

分子量40万にサブピーク;酸価7)

100重量部

・磁性酸化鉄(個数平均粒径 0. 18 μm;

10 Kエルステッド印加条件でHc121エルステッド;

 $\sigma$  s 8 3 e m u / g;  $\sigma$  r 1 1 e m u / g)

80重量部

・低分子量プロピレンーエチレン共重合体

3重量部

·電荷制御組成物No. 1

1 重量部

【0196】上記材料をヘンシェルミキサーで前混合し た後、130℃で二軸混練押出機によって溶融混練を行 った。混練物を冷却後、カッターミルで粗粉砕した後、 ジェット気流を用いた微粉砕機を用いて粉砕し、更に風 力分級機を用いて分級し、重量平均粒径 7 μ mの負帯電 性磁性トナーを得た。

【0197】この磁性トナー100重量部に対し疎水性 乾式シリカ(BET200m²/g)0. 4重量部加 え、ヘンシェルミキサーで充分に混合した。得られた磁 性トナーをA4サイズ原稿で毎分82枚の複写速度を有 する市販の高速電子写真複写機NP-8580 (キヤノ ン製a-Si感光ドラム、正極性の静電荷像のノーマル

・スチレン

・n-ブチルアクリレート

銅フタロシアニン

現像)を用い、10,000枚の複写テストを各環境下 で行った。

【0198】各環境下において、画像濃度1.4以上の 画像が得られ、カブリの発生も抑制されていた。

【0199】 実施例18

イオン交換水650重量部に、0.1M-Na3PO4水 溶液510重量部を投入し、60℃に加温した後、TK 30 式ホモミキサー (特殊機化工業製) を用いて、1200 Orpmにて撹拌した。これに1. OM-CaCl2水 溶液75重量部を徐々に添加し、Na3(PO4)2を含 む水系媒体を得た。

[0200]

160重量部

40重量部

(C. I. pigment Blue15:3)

7. 5 重量部

・スチレンーメタクリル酸-メタクリル酸メチル

重量平均分子量=約57000,酸価19.5)

(モノマー重量比=85:5:10

9重量部 5 重量部

·電荷制御組成物No. 1

30重量部

・エステルワックス

【0201】上記材料を60℃に加温し、TK式ホモミ キサーを用いて、12000грmにて均一に溶解、分 散した。これに、重合開始剤2,2'-アゾビス(2. 4-ジメチルバレロニトリル) 9重量部を溶解し、重合 性単量体組成物を調製した。電荷制御組成物No. 1は モノマーに均一に溶解していた。

【0202】前記水系散媒体中に上記重合性単量体組成 50 トナー粒子を得た。

物を投入し、60℃, N2雰囲気下において、TK式ホ モミキサーにて10000rpmで22分間撹拌しつ つ、重合性単量体組成物を造粒した。その後、パドル撹 拌翼で撹拌しつつ、80℃に昇温し、10時間反応させ た。重合反応終了後、冷却し、塩酸を加えリン酸カルシ ウムを溶解させた後、ろ過、水洗、乾燥をして、シアン

【0203】得られたシアントナー粒子100重量部に対して、重量平均粒径 $0.06\mu$ mの疎水性酸化チタン 微粉体2.0重量部を外添し、重合シアントナーNo.1を得た。得られた重合シアントナーNo.1の重量平均粒径は $6.2\mu$ mであった。

【0204】重合シアントナーNo. 1の5重量部及びキャリア95重量部を用いて実施例1と同様にして評価した。結果を表6~9に示す。

【0205】<u>実施例19及び</u>20

電荷制御組成物No. 2及び3を使用することを除い

40

て、実施例 18 と同様にして重合シアントナーNo.2 及び 3 を調製し、実施例 18 と同様にして評価した。結果を表  $6\sim9$  に示す。

【0206】 <u>比較例7乃至10</u>

電荷制御組成物No. 4乃至7を使用することを除いて、実施例18と同様にして重合シアントナーNo. 4乃至7を調製し、実施例18と同様にして評価した。結果を表6~9に示す。

[0207]

10 【表 6】

| 4 | ., |
|---|----|
|   |    |

|        |                 |            | 校歷3.17 u m               | 校径3.17 µ m 粒径10.08 u m |                |      |            |           | <b>海洲神</b>     |      |            |                 |          |
|--------|-----------------|------------|--------------------------|------------------------|----------------|------|------------|-----------|----------------|------|------------|-----------------|----------|
|        | 国合シアン<br>トナーNo. | 重量平均粒径("用) | 直貫平均粒径 以下のトナー("田) が子の今が早 | 以上のトナー                 |                | A P  | 初期         |           |                | 101  | 10000枚の耐久後 | 额               |          |
|        |                 |            | (1818/2%)                | (体徵%)                  | 帯電量<br>(mC/kg) | 面像為其 | カブリの<br>発生 | ハイライト部の画質 | 帯電量<br>(mC/kg) | 國衛衛政 | カブリの発生     | カブリの ハイライト 発の画質 | 益内のナナー指数 |
| 実施例 18 | 1               | 6.2        | 13.8                     | 3.6                    | - 24.5         | 1.73 | 9.0        | 0         | - 25.0         | 1.73 | 1.0        | 0               | 0        |
| 実施例 19 | 2               | 6.3        | 13.7                     | 3.7                    | - 25.0         | 1.72 | 0.7        | 0         | - 25.2         | 1.70 | 0.8        | 0               | 0        |
| 実施例 20 | ဗ               | 6.3        | 13.9                     | 3.6                    | - 23.2         | 1.75 | 0.8        | 0         | - 23.0         | 1.76 | 0.8        | 0               | 0        |
| 比较例 7  | 4               | 5.7        | 33.3                     | 5.5                    | - 25.9         | 1.66 | 6:0        | 0         | - 40.1         | 1.30 | 1.1        | ۵               | ⊲        |
| 比較例 8  | 2               | 8.7        | 19.2                     | 12.3                   | - 25.8         | 1.69 | 1.0        | 0         | - 17.7         | 1.78 | 1.6        | ◁               | ◁        |
| 比較例 9  | 9               | 8.3        | 21.4                     | 9.4                    | - 24.8         | 1.70 | 1.2        | 0         | - 16.0         | 18.1 | 2.0        | ⊲               | ×        |
| 比較例10  | 7               | 8.2        | 22.5                     | 8.9                    | - 24.3         | 1.70 | 1.4        | ◁         | - 15.0         | 1.82 | 2.3        | ◁               | ×        |

[0208]

【表7】

| 4 |  |
|---|--|
|   |  |

|        | \<br>\<br>\ |                |      |            |           | 南温高湿           |      |            |           |     |
|--------|-------------|----------------|------|------------|-----------|----------------|------|------------|-----------|-----|
|        | 単合シアン       |                | P.   | 初期         |           |                | 12   | 10000枚の耐久後 | <b>*</b>  |     |
|        | r.y = 100.  | 帯電量<br>(mC/kg) | 画像濃度 | カブリの<br>発生 | ハインイト部の画質 | 帯電量<br>(mC/kg) | 画像濃度 | カブリの発生     | くイッイ下部の画館 |     |
| 実施例 18 |             | - 23.6         | 1.74 | 0.9        | 0         | - 23.5         | 1.74 | 11         | 0         | O O |
| 実施例 19 | 2           | - 24.0         | 1.73 | 0.8        | 0         | - 24.4         | 1.67 | 0.0        | 0         | 0   |
| 実施例 20 | ဇ           | -21.8          | 1.77 | 6.0        | 0         | - 21.0         | 1.79 | 1.0        | 0         | 0   |
| 比較例 7  | 4           | - 23.5         | 1.72 | 6.0        | 0         | - 29.0         | 1.51 | 1.2        | ◁         |     |
| 比較例 8  | c)          | - 23.4         | 1.73 | 1.0        | 0         | - 13.6         | 1.84 | 2.2        | ×         | ×   |
| 6個鄰和   | g           | - 22.3         | 1.76 | 1.4        | ◁         | - 12.7         | 1.81 | 2.7        | ×         | ×   |
| 比較例10  | 7           | - 22.0         | 1.79 | 1.4        | ◁         | - 12.4         | 1.87 | 3.1        | ×         | ×   |
|        |             |                |      |            |           |                |      | _          |           |     |

[0209]

【表8】

|        | , ,        |                |      |            |           | 用品低低           |            |            |            |     |
|--------|------------|----------------|------|------------|-----------|----------------|------------|------------|------------|-----|
|        | 軍合シアン      |                | 4    | 初期         |           |                | )<br> <br> | 10000枚の耐久後 | <b>3</b> 2 |     |
|        | r 7 — 106. | 帯電量<br>(mC/kg) | 画像為度 | カブリの<br>発生 | くとかん下的の画面 | 帯電量<br>(mC/kg) | 画像濃度       | カブリの発生     | ハイレイト部の画面  | 機内の |
| 実施例 18 |            | - 25.6         | 1.70 | 0.7        | 0         | - 25.5         | 1.7.1      | 0.8        | (A)        | O O |
| 実施例 19 | 2          | - 26.0         | 1.67 | 0.8        | 0         | - 26.0         | 1.67       | 0.9        | 0          | 0   |
| 実施例 20 | 3          | - 25.0         | 1.69 | 0.6        | 0         | - 25.0         | 1.71       | 0.7        | 0          | 0   |
| 上版例 7  | 4          | - 26.0         | 1.69 | 0.8        | 0         | - 41.2         | 1.24       | 6.0        | △          | 0   |
| 比較例 8  | ഹ          | - 26.5         | 1.62 | 0.9        | 0         | - 22.2         | 1.70       | 1.2        | 0          | ◁   |
| 比較例 9  | 9          | - 26.0         | 1.70 | 0.8        | 0         | -21.0          | 1.78       | 1.8        | △          | ⊲   |
| 比較例10  | 7          | - 25.7         | 1.64 | 0.9        | 0         | - 19.9         | 1.78       | 1.6        |            | 4   |

[0210]

【表 9】

47

|        |          |                |          |        |           | 低温低湿   |      |             |             |       |
|--------|----------|----------------|----------|--------|-----------|--------|------|-------------|-------------|-------|
|        | 重合シアン    |                | <b>₩</b> | 初期     |           |        | 101  | 10000 桝の耐久後 | £           |       |
|        | 77 - NO. | 帯電量<br>(mC/kg) | 画像温度     | カブリの発生 | ハイシイト的の連鎖 | 帯館量    | 画像濃度 | カブリの        | カブリの ハイライト部 | 権力の   |
| 実施例 18 | -        | - 27.5         | 1.68     | 0.5    | <b>6</b>  | - 27.0 | 6971 | 光生<br>0.6   | の画図         | トナー乳徴 |
| 実施例 19 | 2        | - 28.1         | 1.67     | 9.0    | 0         | - 27.7 | 1 68 | 0.7         |             |       |
| 1      |          |                |          |        |           |        |      | 3           | <b>3</b>    | 0     |
| 実施例 20 | 3        | -27.3          | 1.67     | 0.5    | 0         | - 27.1 | 1.67 | 9.0         | 0           | 0     |
| 比較例 7  | 7        | - 27.5         | 1.70     | 0.7    | 0         | - 41,5 | 1.21 | 0.8         | ◁           | C     |
| 比較例 8  | 5        | - 27.0         | 1.64     | 0.6    | @         | - 23 E | 1.3  |             | (           | ,     |
|        |          |                |          |        | )         | 0.03   | 1.10 | 1.2         | 0           | ◁     |
| 比較例 9  | 9        | - 26.3         | 1.68     | 6.0    | 0         | - 22.5 | 1.65 | 1.2         | 0           | ۵     |
| 比較例10  | 7        | - 26.3         | 1 65     | 6      | (         |        |      |             |             |       |
|        |          | 20.0           | 7.00     | ©:     | э         | - 22.4 | 1.66 | 1.5         | 0           | ◁     |
|        |          |                |          |        |           |        |      |             |             | _     |

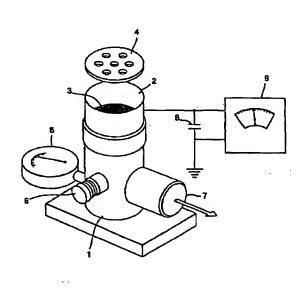
## [0211]

【発明の効果】本発明のトナーは、環境安定性及び多数 校耐久性に優れているものであり、負帯電性トナーとし て極めて有用である。 【図面の簡単な説明】

【図1】 トナーの摩擦帯電量の測定に用いる装置の概略図である。

50

【図1】



(72)発明者

## フロントページの続き

(72)発明者 井田 哲也 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ ヤノン株式会社内 (72)発明者 神林 誠 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ ヤノン株式会社内 (72)発明者 飯田 育 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ ヤノン株式会社内 (72)発明者 岡戸 謙次 40 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ

ヤノン株式会社内

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャノン株式会社内 (72)発明者 稲葉 功二 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャノン株式会社内 (72)発明者 谷内 信也

加藤 一憲

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャノン株式会社内

(56)参考文献 特開 平5-72795 (JP, A) 特開 平6-236074 (JP, A) 特開 平5-197206 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.7, DB名) G03G 9/08 - 9/097